This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

+ *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.

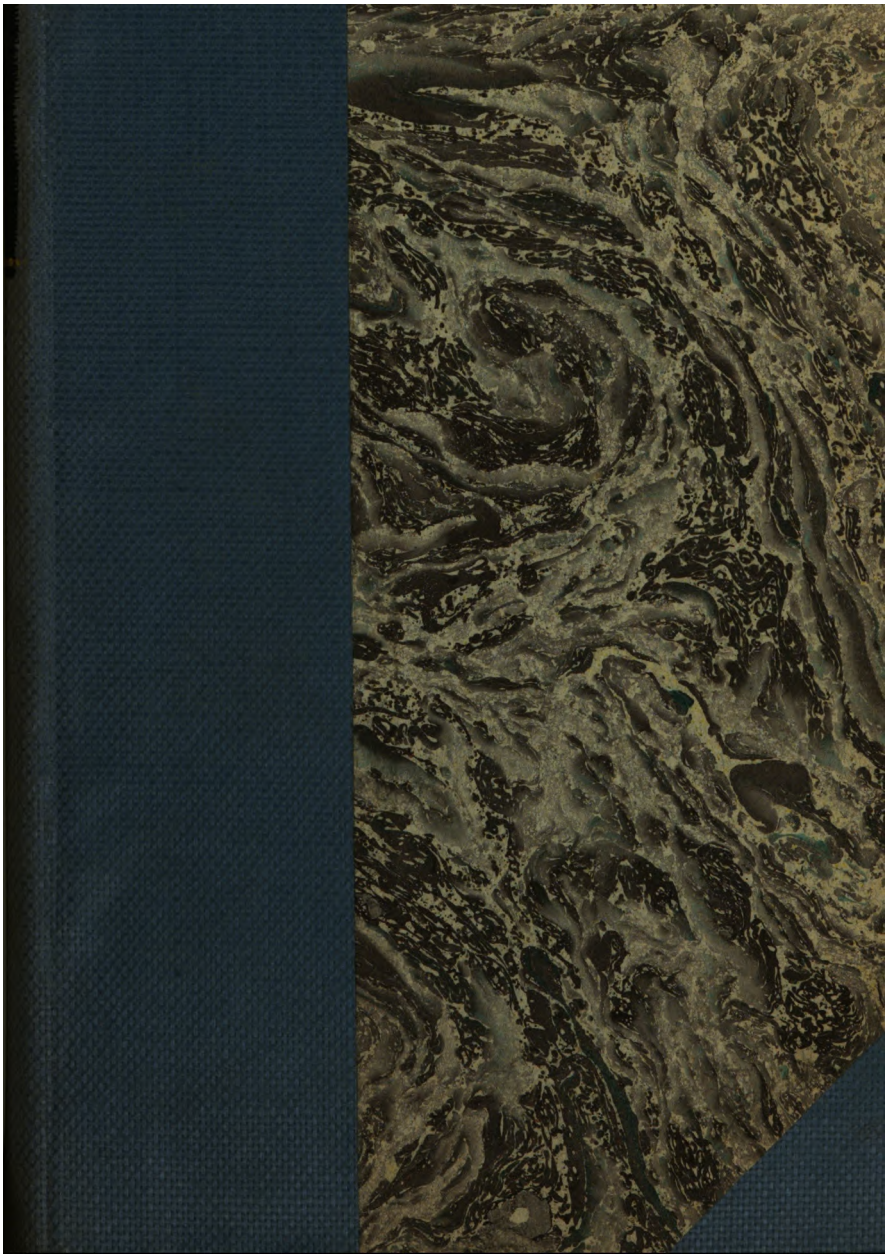
+ *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.

+ *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.

+ *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at `http://books.google.com/`



Digitized by Google

UNIVERS
Digitized by Google

Digitized by Google

Phys. 979

Digitized by Google

MANUEL

DE CHIMIE

THÉORIQUE ET PRATIQUE

Digitized by Google

PARIS. — IMP. SIMON RAÇON ET COMP., RUE D'ERFURTH, 1.

Digitized by Google

MANUEL

DE CHIMIE

THÉORIQUE ET PRATIQUE

PAR

M. WILLIAM ODLING

MEMBRE DE LA SOCIÉTÉ ROYALE DE MÉDECINE, PROFESSEUR DE CHIMIE
A L'HOPITAL SAINT-BARTHOLMÉ A LONDRES

ÉDITION FRANÇAISE

PUBLIÉE AVEC L'AUTORISATION DE L'AUTEUR

PAR

M. EDMOND WILLM

Docteur ès-sciences, chef des travaux chimiques à la Faculté de médecine de Paris

---

PREMIÈRE PARTIE

MÉTALLOÏDES

PARIS

VICTOR MASSON ET FILS

PLACE DE L'ÉCOLE-DE-MÉDECINE

MDCCCLXVIII

1941/B 549

S.A

Digitized by Google

Digitized by Google

PRÉFACE DE L'AUTEUR

Le but de ce manuel[1] est non-seulement de répondre à un besoin éprouvé, croyons-nous, par beaucoup de ceux qui ont pris à tâche d'enseigner la chimie, mais encore de faire voir comment l'emploi des formules unitaires peut faciliter l'étude des faits acquis à la science.

Les vues qui y sont présentées sont basées sur les idées émises originairement en France par Laurent et Gerhardt. Ces idées sont adoptées maintenant par une grande partie des chimistes anglais, notamment par Williamson, Brodie, Hofmann, dont les travaux ont puissamment contribué à leur développement.

Cet ouvrage a été entrepris particulièrement sur les instances du professeur Brodie, qui désirait pouvoir mettre entre les mains des auditeurs de ses cours professés à Oxford un traité de chimie conforme à sa méthode d'enseignement.

Voici sur quels points essentiels ce manuel se distingue des autres ouvrages de chimie.

Comme règle générale, les poids atomiques assignés aux

[1] *A Manual of Chemistry Descriptive and Theoretical*, by William Odling. — London, 1861.

Digitized by Google

corps simples volatils répondent à un volume de vapeur ; les poids moléculaires des corps composés volatils sont rapportés à un volume double.

La plupart des combinaisons sont considérées comme des molécules unitaires et représentées par des formules unitaires, et non par des formules d'addition, ou, comme on les appelle généralement, par des formules rationnelles. Le signe algébrique de l'addition n'est jamais employé dans l'expression d'une combinaison.

L'indication de l'équivalence par des accents placés à la droite du symbole, introduite il y a quelques années dans la science par l'auteur et adoptée maintenant par un grand nombre de chimistes, est utilisée ici en vue de l'enseignement élémentaire.

La division de ce manuel est beaucoup plus systématique que ne le sont ordinairement les ouvrages du même ordre. On s'est beaucoup étendu sur les relations qui existent entre les éléments, entre leurs composés analogues, ainsi qu'entre les composés hétérologues d'un même élément. On s'est beaucoup plus appesanti qu'on ne le fait d'habitude, sur les propriétés de certaines classes de composés, par exemple, les chlorures, les oxydes, les sulfates, etc.

On n'a pas séparé dans des sections spéciales les composés minéraux des composés organiques ; en outre, les principes des séries, des types et des substitutions sont appliqués indistinctement à ces deux classes de combinaisons chimiques.

Les applications technologiques ne sont traitées que d'une manière succincte, et les rapports de la physique à la chimie ne sont discutés qu'incidemment ; il s'en suit que, dans un espace relativement restreint, on a pu consacrer une place beaucoup plus considérable à l'étude de la chimie proprement dite, et, en particulier, des réactions chimiques.

Digitized by Google

Pour la rédaction de ce manuel, les sources originales ont été largement consultées. Un grand nombre de faits qui s'y trouvent consignés sont le résultat même des observations de l'auteur. On a puisé librement dans le *Traité de chimie* de Gmelin (traduction anglaise de Watts), dans les Éléments de chimie de Graham et de Miller (*Elements of Chemistry*), dans le *Traité de chimie organique* de Gerhardt, dans la *Méthode de chimie* de Laurent, et dans le Traité de chimie organique de Kekulé (*Lehrbuch der organische Chemie*).

Cet ouvrage contiendra deux parties. L'auteur se fait un devoir d'adresser ses remercîments à M. Watts pour le secours qu'il lui a apporté dans la correction des épreuves et pour les conseils dont il lui est redevable.

W. ODLING.

Londres, 1er octobre 1861.

Digitized by Google

Digitized by Google

PRÉFACE

DE L'ÉDITION FRANÇAISE

Depuis un certain nombre d'années, l'enseignement de la chimie tend à se modifier profondément ; cet essor, qui remonte aux époques mémorables de Laurent et de Gerhardt, aboutit lentement en France. Depuis l'époque où apparurent la *Méthode de Chimie*, de Laurent, et, un peu plus tard, le *Traité de Chimie organique*, de Gerhardt, jusqu'à ces dernières années, il y eut un point d'arrêt marqué dans cette voie. Quoique vivement soutenues en France, les idées unitaires se développèrent plus vite à l'étranger que chez nous. Ces idées, pourtant, sont presque entièrement émanées de la science française ; Gay-Lussac, Ampère, Dumas, Laurent, Gerhardt et, plus récemment, Wurtz et son école, les ont appuyées de leur haute autorité, soit directement, soit indirectement. On peut donc être surpris de l'opposition que ces idées mêmes rencontrent chez nous, quand nous voyons nos voisins s'en emparer avec empressement et les propager tant par la presse que par l'enseignement.

Digitized by Google

Parmi les efforts tentés dans cette voie en France, il faut citer en première ligne les belles *Leçons de Philosophie chimique*, de Wurtz, dont l'édition a été rapidement enlevée et qui n'a pas tardé à être traduite dans presque toutes les langues. Cette publication a été suivie d'une série de leçons que l'éminent professeur de la Faculté de médecine a eu l'occasion de professer au Collége de France en 1864, et dans lesquelles il a exposé avec tant de lucidité les principes de l'atomicité. Vinrent ensuite les *Principes de Chimie*, de Naquet, et, tout récemment, les *Leçons élémentaires de Chimie moderne*, de Wurtz.

Parmi les ouvrages publiés à l'étranger dans le même ordre d'idées, en vue de l'enseignement, le Manuel de chimie d'Odling est de ceux qui ont eu le plus de succès. Nous croyons nous rendre utile en le propageant en France; sa méthode serrée et logique devrait suffire à lui assurer un accueil favorable. Ces différents traités de chimie, conçus sur des plans différents, mais dans un but commun, s'affirment et se justifient les uns les autres.

Le livre d'Odling ne se recommande pas seulement par sa méthode rigoureuse; il offre un ensemble complet des réactions chimiques, et si l'on n'y trouve pas de nombreux détails d'opération, on y rencontre au moins une très-grande abondance de faits classés avec ordre et donnant une idée exacte et nette des réactions chimiques. Le lecteur trouvera exposés, dans la préface d'Odling, les traits qui caractérisent son œuvre et les principes qui ont guidé sa méthode. Cet ouvrage a été traduit en allemand, il y a quelques années, par A. Oppenheim; cette traduction nous a été d'une grande utilité pour les modifications et les additions que nous avons cru devoir faire à l'ouvrage, avec l'autorisation de l'auteur, mais, bien entendu, sous notre seule responsabilité. Nous avons puisé, notamment dans la traduction allemande, les articles additionnels relatifs aux densités de vapeur, aux chaleurs atomiques, à la diffusion, etc.

Digitized by Google

Le Manuel d'Odling, dont la première partie a paru il y a quelques années déjà, est en voie d'achèvement. Des circonstances particulières avaient obligé l'auteur à retarder la publication de la seconde partie; mais l'impression en est actuellement commencée, et l'auteur veut bien nous communiquer ses épreuves au fur et à mesure de leur tirage, de telle sorte que cette seconde partie sera publiée en même temps que l'édition anglaise.

ED. WILLM.

Paris, 1er mars 1868.

Digitized by Google

Digitized by Google

MANUEL DE CHIMIE

CHAPITRE PREMIER

I. CONSIDÉRATIONS GÉNÉRALES

1. **Phénomènes chimiques.** — La chimie est la science qui s'occupe de la composition des corps. En général, tous les phénomènes qui n'apportent pas une modification dans cette composition sont du domaine de la physique; les phénomènes chimiques, au contraire, sont ceux qui modifient plus ou moins profondément la constitution d'un corps. Mais ces deux classes de phénomènes sont si étroitement liés qu'il est impossible de les séparer les uns des autres par une démarcation rigoureuse.

2. **Éléments.** — On connaît environ 60 corps que l'on n'est point, jusqu'à présent, parvenu à décomposer, et que, pour cela, on nomme *corps simples* ou éléments. Ces éléments se combinent entre eux en certaines proportions, et donnent ainsi une quantité infinie de corps composés. Les corps simples ont les caractères les plus variés. La plupart sont solides; deux d'entre eux, le brome et le mercure, sont liquides; d'autres, l'oxygène, l'hydrogène, l'azote et le chlore sont gazeux. Les quatre cinquièmes environ des corps simples sont métalliques, comme l'or, l'argent, le cuivre, le fer, etc.; les autres sont dits non métalliques ou métalloïdes; tels sont le carbone, le soufre, le phosphore, etc.

3. **Fonctions chimiques des éléments.** — On a remarqué, comme

Digitized by Google

règle générale, que les éléments qui ont le plus de tendance à s'unir sont ceux qui ont les propriétés les plus opposées. Les métaux, potassium, sodium et autres, sont doués au plus haut degré de certaines propriétés qui les caractérisent, tandis que d'autres éléments, tels que le chlore et ses analogues sont caractérisés par des propriétés contraires; les premiers sont les éléments basiques (*basilous elements*), les seconds les éléments acidifiants (*chlorous or acidulous*). Beaucoup de combinaisons chimiques, soumises, dans certaines conditions, à l'action d'un courant électrique, sont décomposées, et dans cette décomposition (électrolyse) les éléments basiques se séparent au pôle négatif, ce qui les a fait nommer éléments électro-positifs, en vertu du principe d'attraction des électricités de nom contraire, tandis que les éléments acides se portent au pôle positif et sont désignés pour cela sous le nom d'électro-négatifs. Mais il n'existe pas de séparation absolue entre les éléments basiques ou électro-positifs et les éléments acides ou électro-négatifs. Un corps est électro-négatif ou électro-positif selon la nature d'un autre corps auquel on l'oppose. C'est ainsi que le soufre qui est essentiellement électro-négatif, est électro-positif lorsqu'on le compare à l'oxygène; ses combinaisons oxygénées l'abandonnent au pôle négatif. Au point de vue de ces propriétés, on peut donc comparer la série des éléments à une chaîne continue dans laquelle un des anneaux extrêmes représente le corps le plus électro-négatif et l'autre extrémité le corps le plus électro-positif; chaque terme est électro-positif ou électro-négatif suivant qu'on le compare aux corps qui occupent l'une ou l'autre extrémité.

4. Groupement des éléments. — On peut classer les éléments en certains groupes naturels ou familles, en partant surtout de l'analogie de constitution et de la similitude de caractères de leurs combinaisons, ainsi que du volume qu'occupe leur atome à l'état gazeux et des relations numériques qui existent entre les poids proportionnels suivant lesquels les corps se combinent, questions qui seront traitées en détail plus loin. Certains groupes sont caractérisés par des propriétés analogues, d'autres par des gradations dans les propriétés des corps qui les composent; ainsi, l'on rencontre dans l'un de ces groupes le phosphore qui se trouve parmi les éléments électro-négatifs; l'arsenic, qui est dans une position intermédiaire; l'antimoine, qui est surtout un élément électro-positif. Ces trois corps présentent entre eux des analogies qu'on ne saurait méconnaître, mais les affinités, qui sont de même ordre, sont décroissantes en intensité. D'un autre côté, le calcium, le baryum et le strontium, qui se ressemblent beaucoup, présentent des tendances basiques presque égales. On désigne quelques-uns de ces groupes naturels par des noms

Digitized by Google

particuliers : ainsi, le fluor, le chlore, le brome et l'iode sont dits des *corps halogènes :* le lithium, le sodium, le potassium, le césium, le rubidium et le thallium sont connus sous le nom générique de *métaux alcalins;* leurs sels sont les sels alcalins : le calcium, le strontium et le baryum sont les *métaux alcalino-terreux :* le magnésium, l'aluminium, qui cependant n'appartiennent pas au même groupe, sont désignés sous le nom de *métaux terreux*, en même temps que quelques autres métaux rares possédant des caractères analogues.

5. **Nombres proportionnels.** (Poids atomiques.) — Chaque élément se trouve représenté par un nombre particulier, son nombre proportionnel, c'est-à-dire celui qui exprime la plus petite quantité relative de ce corps qui puisse entrer en combinaison. Comme le plus petit de tous ces nombres est celui de l'hydrogène, on l'a choisi comme l'unité à laquelle on peut rapporter tous les autres. Les lois des proportions définies et des proportions multiples nous montrent que les éléments ne peuvent s'unir que suivant ces nombres proportionnels ou suivant des multiples entiers de ces nombres. Ainsi, l'on connaît deux combinaisons de chlore et de mercure, le calomel et le sublimé corrosif : le premier renferme le chlore et le mercure dans le rapport de 35,5 à 200; le second, dans le rapport de $2 \times 35{,}5$ à 200. Les nombres 35,5 et 200 sont les nombres proportionnels du chlore et du mercure. Il faut tenir compte de beaucoup de circonstances pour la détermination de ces nombres, qui expriment les rapports de combinaison d'un corps, ou le poids de son *atome chimique;* il en sera question en détail plus loin. Le tableau suivant contient les noms des éléments, le nombre proportionnel qui leur correspond, ou leur poids atomique, ainsi que leur symbole, ou la manière abrégée de les désigner.

[Dans ce tableau se trouvent omis quelques corps dont l'existence n'est pas mise hors de doute : ce sont l'ilménium Il; le pélopium, Pp; l'erbium, Er; le terbium, Te; ainsi que le niobium, Nb = 94; et un métal nouvellement découvert, l'indium, In = 72.]

Digitized by Google

SYMBOLES ET NOMBRES PROPORTIONNELS OU POIDS ATOMIQUES DES ÉLÉMENTS

H. . .	Hydrogène.	1	Sr . .	Strontium.	88
			Ba . .	Baryum.	137
Fl . .	Fluor.	19	Gl . .	Glucinium.	9,4
Cl. . .	Chlore.	35,5	Y. . .	Yttrium.	64
Br. .	Brome.	80	Ce . .	Cérium.	92
I. . .	Iode.	127	La . .	Lanthane	94
			D. . .	Didyme.	96
O. . .	Oxygène.	16			
S. . .	Soufre.	32	Mg . .	Magnésium. . . .	24
Se . .	Sélénium.	80	Zn . .	Zinc.	65
Te . .	Tellure.	128	Cd . .	Cadmium.	112
Az ou N	Azote (nitrogène). . .	14	Hg . .	Mercure.	200
Pou Ph	Phosphore.	31	Pb . .	Plomb	207
As . .	Arsenic.	75	Cu . .	Cuivre.	63,4
Sb . .	Antimoine (stibium)..	120			
Bi . .	Bismuth.	210	Cr . .	Chrome.	52,5
			Mn . .	Manganèse.	55
C. . .	Carbone.	12	Fe . .	Fer.	56
Si . .	Silicium.	28,5	Ni . .	Nickel.	59
Ti . .	Titane.	48,5	Co . .	Cobalt.	59
Zr . .	Zirconium.	89,5			
Sn . .	Étain (stannum) . . .	118	U. . .	Urane.	120
Ta . .	Tantale.	138			
Th ou To	Thorium.	258	Al. . .	Aluminium. . . .	27,4
			Mo . .	Molybdène	96
B. . .	Bore.	11	Va . .	Vanadium.	134
			W . .	Wolfram ou Tungstène	184
Li . .	Lithium.	7			
Na . .	Sodium (natrium) . .	23	Au . .	Or (aurum).	197
K. . .	Potassium (kalium). .	39			
Rb . .	Rubidium.	85,4	Ro . .	Rhodium.	104
Cs. . .	Cæsium.	133	Ru . .	Ruthénium. . . .	104
Tl. . .	Thallium.	204	Pd . .	Palladium.	106
Ag . .	Argent	108	Pt . .	Platine.	197
			Ir.. .	Iridium.	197
Ca . .	Calcium.	40	Os.. .	Osmium.	199

6. **Symboles.** Le symbole représente le nombre proportionnel ou l'atome d'un élément, le rapport suivant lequel ce corps entre en combinaison. Ainsi Az exprime un atome ou 14 unités de poids d'azote, l'hydrogène étant pris pour unité. Une combinaison se représente en réunissant les symboles des corps qu'elle renferme. Un semblable système de

Digitized by Google

symboles est une formule chimique. Ainsi KCl ou chlorure de potassium, représente une combinaison qui renferme 39 parties de potassium et 35,5 parties de chlore. Le petit chiffre que l'on met en exposant, à la droite d'un symbole, exprime un multiple de ce symbole : la formule de l'alcool, par exemple, C^2H^6O, exprime que ce corps renferme 2 proportions de carbone (2×12), 6 proportions d'hydrogène (6×1) et une d'oxygène (16); un grand chiffre, placé à la gauche d'un système de symbole, multiplie toute la formule : ainsi $3H^2SO^4$ signifie 3 proportions chimiques d'acide sulfurique, combinaison qui renferme 2 atomes d'hydrogène, 1 atome de soufre et 4 atomes d'oxygène. La formule chimique, sans facteur à gauche, exprime la plus petite quantité d'un composé qui puisse exister à l'état de liberté, ce qu'on nomme sa molécule; le nombre proportionnel de ce composé, ou son poids moléculaire, est égal à la somme des nombres proportionnels ou des poids atomiques des éléments qui le constituent. Le poids moléculaire de l'acide benzoïque $C^7H^6O^2$ est donc égal à $(12 \times 7) + (1 \times 6) + (16 \times 2) = 122$. Lorsqu'un corps possède une composition complexe, et surtout lorsqu'on veut le comparer à un corps d'une constitution plus simple, il est souvent utile de couper sa formule de points, de parenthèses ou d'autres signes de convention : c'est ainsi qu'on écrit souvent l'aniline $C^6H^5.H^2Az$; au lieu de C^6H^7Az; l'azotate d'ammonium par $AzH^4.AzO^3$, au lieu de $Az^2H^4O^3$; l'alun ordinaire $K^2(Al^2)(SO^4)^4 24H^2O$, au lieu de $K^2Al^2S^4O^{16}.24H^2O$ ou $K^2Al^2S^4O^{40}H^{48}$. Souvent cette manière de diviser les formules n'est qu'arbitraire ou dictée par l'usage; d'autres fois ces coupures indiquent réellement que la combinaison renferme un groupement moléculaire tendant à se séparer du reste. Les 24 molécules d'eau qui entrent dans la constitution de l'alun cristallisé paraissent avoir une existence tout à fait indépendante du sel lui-même.

7. **Équations chimiques.** — Les signes $+$, $-$, $=$, ont, en chimie, à peu près leur signification algébrique ordinaire. Le signe $+$ indique une addition ou un mélange; le signe $-$ indique une soustraction ou l'élimination d'un corps, et le signe $=$ une équivalence ou une métamorphose. L'équation $2HCl + CuO = CuCl^2 + H^2O$ signifie donc : que le mélange de 2 molécules d'acide chlorhydrique avec 1 molécule d'oxyde de cuivre donne 1 molécule de chlorure de cuivre et 1 molécule d'eau. Cette équation peut également s'écrire :

$$2HCl + CuO - H^2O = CuCl^2.$$

8. **Combinaisons par volumes.** — L'hydrogène, étant le plus léger de tous les corps, doit être choisi de préférence comme unité pour le poids spécifique des gaz. On a trouvé, par expérience, que le volume

Digitized by Google

d'hydrogène pesant un certain poids, par exemple 1 gramme, le même volume d'azote pèse 14 grammes; le volume d'oxygène, 16 grammes; le volume de chlore, 35,5 grammes; le volume de vapeur de brome, 80 grammes, etc.; ou, en général, que la densité ou le poids de volumes égaux des différents gaz élémentaires et des vapeurs coïncident avec leurs poids atomiques, en sorte que les symboles H, Az, O, Cl, Br, etc., représentent des volumes égaux de ces différents corps à l'état gazeux. La formule HCl de l'acide chlorhydrique exprime donc aussi la combinaison de 1 volume d'hydrogène avec 1 volume de chlore ; celle de l'eau, H^2O, la combinaison de 2 volumes d'hydrogène avec 1 volume d'oxygène ; celle de l'ammoniaque, H^3Az, une combinaison de 3 volumes d'hydrogène avec 1 volume d'azote, , etc. etc. (Gay-Lussac.)

9. **Molécules comparables.** (Densités de vapeurs.) — Tandis que la densité des gaz ou des vapeurs simples est égale à leur poids atomique, celle des gaz composés est égale seulement à la moitié du poids de leur atome, ou mieux de leur molécule. La densité peut se définir, comme on sait, par le *poids de l'unité de volume;* le poids moléculaire d'un corps composé, ou le double de sa densité, devra donc représenter le poids de deux unités de volume. En d'autres termes : *la molécule de tous les corps composés occupe le même volume à l'état de vapeur*, et ce volume est exactement le double de celui qu'occupe un atome d'hydrogène. En sorte que si nous représentons l'atome d'hydrogène ou d'un autre gaz simple par , nous devrons représenter l'atome (ou mieux, la molécule) d'un corps composé, à l'état gazeux, par . Et quelque grand que soit le nombre d'atomes ou de volumes de gaz simples qui entrent dans la constitution d'un composé volatil, le volume de ce composé occupera toujours 2 volumes à l'état gazeux, c'est-à-dire que tous ces atomes, en se combinant, se condenseront de manière à occuper 2 volumes. La preuve en est dans ce fait que la densité de vapeur du composé est égal à la moitié du poids de sa molécule. Cette loi générale ne subit que quelques exceptions dont il sera question plus loin.

Comme la *molécule* d'un corps composé occupe, à l'état de vapeur, 2 volumes, et que l'*atome* élémentaire n'en occupe qu'un, il est clair que la quantité d'un élément strictement comparable à la molécule d'un composé devra également être rapportée à 2 volumes. Les symboles , , , ou HH, HCl, ClCl, expriment des quantités

Digitized by Google

comparables des trois corps, hydrogène, acide chlorhydrique, chlore. Nous entendrons donc, par la *molécule* d'un élément, la réunion de deux *atomes* ou de deux volumes. Il y a tout lieu de croire que nous ne connaissons les corps simples à l'état de liberté que comme molécule et non comme atome. Ainsi, tandis que Cl exprime l'atome de chlore, c'est-à-dire la plus petite quantité de cet élément qui puisse entrer en combinaison, Cl^2 représente la molécule ou la plus petite quantité possible de chlore libre ou susceptible d'être mise en liberté dans une réaction, ou enfin celle qui est nécessaire pour provoquer une réaction. Il existe certains groupements moléculaires qui, comme les molécules simples, occupent 2 volumes à l'état de liberté, pour se dédoubler en entrant dans une combinaison. C'est ainsi que l'éthyle libre est $C^4H^{10} = \square\square$ tandis qu'en combinaison il est exprimé par $C^2H^5 = \square$.

[Il n'y a coïncidence entre le poids moléculaire d'un composé et le double de sa densité à l'état de vapeur que lorsque ces deux expressions sont rapportées à une même unité. On a généralement l'habitude de rapporter le poids moléculaire des corps au poids atomique de l'hydrogène; mais leur densité de vapeur est presque toujours rapportée à celle de l'air prise pour unité, de cette manière la relation capitale que nous venons de signaler échappe à la première inspection. Mais on retrouve facilement cette relation si, par un calcul, on rapporte cette densité à celle de l'hydrogène : l'air étant 14,47 fois plus lourd que l'hydrogène, il suffira de multiplier la densité par rapport à l'air par ce chiffre, pour la rapporter à celle de l'hydrogène; en multipliant alors cette densité par 2, on retrouve le poids moléculaire. Ainsi, connaissant la densité D d'un corps gazeux par rapport à l'air, on trouvera son poids moléculaire en multipliant cette densité par $2 \times 14,45 = 28,90$. Par exemple, la densité de l'acide acétique $C^2H^4O^2$ ayant été trouvée égale à 2,08, par rapport à l'air, son poids moléculaire, déduit de cette densité, sera égal à $28,90 \times 2,08$, soit 60,19 (le poids moléculaire calculé est égal à 60). Inversement, connaissant le poids moléculaire d'un corps, sa densité par rapport à l'air sera donnée par ce poids moléculaire divisé par 28,90.

Cette loi des densités de vapeurs est de la plus grande importance pour la détermination des poids atomiques et des poids moléculaires.]

10. Relations entre le volume des gaz, leur température et leur pression. — Le volume d'un gaz varie avec la température et la pression auxquelles il est soumis; ces relations sont établies par deux lois qu'il faut toujours prendre en considération dans la mesure du volume d'un gaz. La loi de Boyle ou de Mariotte nous apprend que le volume d'un gaz est en raison inverse des pressions qu'il supporte; cette pression s'évalue généralement en millimètres de mercure. La loi de

Digitized by Google

Dalton et de Gay-Lussac nous montre que le volume d'un gaz augmente de $\frac{1}{273}$ pour chaque augmentation de température de 1 degré de l'échelle centigrade; il diminue dans le même rapport pour chaque abaissement de température. Ces deux lois s'appliquent également aux vapeurs, lorsque leur température est assez éloignée de celle de leur condensation. On peut donc comparer deux volumes de gaz ou de vapeur, sous des pressions et à des températures différentes, pourvu qu'on effectue les corrections nécessaires, ces corrections sont indiquées par les formules suivantes : 1° le volume A, sous une pression x, est au volume B sur une pression y, comme $y : x$. 2° le volume A à $t°$, est au volume B à $t'°$, comme $273 \pm t° : 273 \pm t'°$, les degrés étant pris au-dessus ou au-dessous de 0°.

M. Regnault a démontré qu'aucune de ces lois n'est rigoureusement exacte, surtout pour les gaz condensables, mais les anomalies sont en général très-faibles et sont négligeables dans la pratique.

11. **Substitution équivalente.** — L'hydrogène n'a pas seulement été choisi comme unité des poids spécifiques et des poids atomiques, mais encore comme unité d'équivalence, c'est-à-dire comme mesure des rapports suivant lesquels les éléments se substituent les uns aux autres. On a reconnu que l'hydrogène, dans les combinaisons les plus diverses, peut être remplacé par des éléments de caractères très-différents, aussi bien par les métaux électro-positifs que par les corps électro-négatifs, tels que le chlore et ses congénères. Des éléments ayant en apparence des fonctions similaires, peuvent cependant différer les uns des autres par les quantités d'atomes d'hydrogène qu'ils peuvent remplacer ou auxquels ils peuvent se substituer. Les atomes de différents métaux, par exemple, peuvent remplacer, l'un, 1 atome d'hydrogène, les autres, 2, 3, 5, 6 atomes d'hydrogène; quelquefois l'atome d'un même métal peut, dans certaines circonstances, remplacer des quantités diverses d'atomes d'hydrogène. Nous voyons que 1 atome de potassium remplace toujours 1 atome d'hydrogène, et que, dans ce cas, il ne peut y avoir substitution qu'atome à atome; mais la substitution de l'hydrogène par le bismuth se fait toujours par 1 atome de bismuth contre 3 atomes d'hydrogène. Nous pouvons, par exemple, en partant de l'acide phosphorique H^3PO^4, obtenir, par substitution, le phosphate de potassium K^3PO^4 et le phosphate de bismuth $BiPO^4$. L'équivalence, ou valeur de substitution, de 1 atome de bismuth est donc égale à 3, celle de l'hydrogène étant 1, et nous désignerons ce fait en ajoutant l'indice $'''$ au symbole du bismuth : $\overset{'''}{Bi}$ ou Bi''' (Odling). La constitution des phosphates peut très-bien servir à mettre en relief l'équivalence des différents métaux :

Digitized by Google

H^3PO^4 Acide phosphorique.
$\acute{A}g^3PO^4$ Phosphate d'argent.
$Na^3,PO^4;\acute{N}a^2HPO^4;\acute{N}aH^2PO^4$ Phosphates de sodium.
$\acute{S}nHPO^4$ Phosphate d'étain.
$\acute{\acute{S}}bPO^4$ Phosphate d'antimoine.
$\acute{F}e^3(PO^4)^2;(\acute{F}e^2)''(PO^4)^2$ Phosphates de fer.
$\acute{\acute{H}}g^3(PO^4)^2;\acute{H}g^3PO^4$ Phosphates de mercure.

L'atome de mercure vaut tantôt 1, tantôt 2 atomes d'hydrogène. L'atome de fer vaut 2 atomes d'hydrogène; son atome double en vaut 6 (§ 42); et l'atome d'étain, tantôt 2, tantôt 4. L'idée de l'équivalence des atomes a son origine dans les phénomènes de substitution; elle est indépendante des chiffres que l'on adopte pour représenter les atomes, et ne se rapporte qu'à certaines fonctions et à certaines relations de ces atomes. Il en résulte que si un élément peut fonctionner de différentes manières, il doit avoir divers équivalents. La notion de l'équivalence de deux corps suppose nécessairement que ces deux corps peuvent se substituer l'un à l'autre. Il ne peut y avoir équivalence entre 1 atome, ou, si l'on veut, une molécule de potassium et 1 molécule de sulfate acide de potassium. Inversement, quoique K'^3 représente 3 atomes de potassium et Bi''', 1 atome de bismuth, ces deux quantités sont équivalentes, elles représentent la même valeur et peuvent se substituer :

$$Bi'''(AzO^3)^3 + 3K'I = 3K'AzO^3 + Bi'''I^3.$$

[On donne aussi à cette équivalence le nom d'ATOMICITÉ. Un élément est dit mono-, bi-, triatomique, etc., selon qu'il peut remplacer 1, 2, 3... atomes d'hydrogène, ou qu'il peut se combiner à 1, 2, 3... atomes de ce dernier, ou d'un autre élément monoatomique. Certains éléments, comme on l'a vu, peuvent se combiner en plusieurs rapports atomiques; ils possèdent donc, dans ces diverses combinaisons, des atomicités diverses. D'autres éléments peuvent se combiner avec eux-mêmes, se doubler; ils prennent alors une atomicité différente du double de leur atomicité primitive (*voy.* § 42).]

12. **Types moléculaires.** — On dit souvent, pour exprimer l'analogie de constitution et de réactions que présentent certains corps, que ces corps appartiennent au même TYPE, qu'ils dérivent d'une même forme fondamentale. Les combinaisons que forme l'hydrogène avec les corps simples gazeux et avec le carbone, représentent des types de combinaisons susceptibles d'une grande généralisation, auxquels on peut rapporter les corps les plus variés. Ces types sont : l'ACIDE CHLORHYDRIQUE, HCl, combinaison d'hydrogène avec un élément monoato-

Digitized by Google

mique; l'EAU, H^2O, combinaison d'hydrogène avec un élément diatomique; l'AMMONIAQUE, H^3Az, sa combinaison avec un élément triatomique; et le GAZ DES MARAIS (gaz de Marsh), H^4C, combinaison d'hydrogène avec un élément tétratomique.

Le type acide chlorhydrique est aussi quelquefois nommé type chlorure ou type hydrogène; le type eau, type oxyde ou hydrate; le type ammoniaque, type amine, amide ou azoture; et le type H^4C, type carbure. Indépendamment de ces types simples, on fait usage des mêmes types doublés, triplés, etc.; en d'autres termes, de types condensés; c'est ainsi que nous rapportons l'azoture de zinc Az^2Zn^3 au type diamine Az^2H^6 ou $2AzH^3$. Enfin, on emploie quelquefois, outre ces types généraux, certains types spéciaux, c'est ainsi que les deux séries suivantes sont rapportées au type acide cyanique et éthylène :

$CHAzO$ Acide cyanique.	C^2H^4 Éthylène.
$CKAzO$ Cyanate de potassium.	C^2H^3Cl Éthylène monochloré.
$CHAzS$ Acide sulfocyanique.	$C^2H^2Cl^2$ Éthylène bichloré.
$C^2PbAz^2S^2$ Sulfocyanate de plomb.	C^2HCl^3 Éthylène trichloré.
$CHAzSe$ Acide séléniocyanique.	C^2Cl^4 Éthylène tétrachloré.

On ne classe pas seulement dans un même type des combinaisons ayant le même nombre d'atomes. On peut aussi y faire rentrer des composés ayant un nombre différent d'atomes, pourvu qu'il y ait équivalence; c'est ainsi que la diplatosamine Az^2H^4Pt'' appartient au type diamine Az^2H^6; l'hydrate d'or $Au'''H^3O^3$, au type trihydrate H^6O^3; les combinaisons phosphoriques représentées plus haut en sont un autre exemple.

Les doubles décompositions normales, qui sont les réactions les plus fréquentes en chimie, laissent ces types moléculaires intacts. Deux corps appartenant au même type ou à des types différents, réagissent l'un sur l'autre par un échange réciproque de certains éléments et forment ainsi deux nouveaux corps appartenant aux types primitifs. Ainsi, l'amidure de potassium $\left.\begin{matrix}K\\H\\H\end{matrix}\right\}Az$ et l'eau $\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O$ donnent de l'ammoniaque $\left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}Az$ et de l'hydrate de potassium $\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O$.

13. **Séries homologues.** — Les combinaisons du carbone se distinguent de toutes les autres par leur nombre et par leur grande variété. Gerhardt a fait voir, et a poursuivi cette idée énergiquement, que les combinaisons du carbone pouvaient être réunies en ce qu'il appelait des séries homologues[1], dans lesquelles chaque terme diffère du pré-

[1] L'idée des séries homologues a d'abord été émise par M. Schiel, en 1842. Appuyée sur de nouvelles observations de M. Dumas, elle fut érigée en système par Gerhardt, en 1843.

Digitized by Google

cédent par une addition de CH^2, le tableau suivant en montre des exemples :

HYDROCARBURES	ACIDES MONOBASIQUES	ALCALOÏDES
C^6H^6 Benzine.	CH^2O^2 Acide formique.	CH^5Az Méthylamine.
C^7H^8 Toluène.	$C^2H^4O^2$ Acide acétique.	C^3H^7Az Éthylamine.
C^8H^{10} Xylène.	$C^3H^6O^2$ Acide propionique.	C^3H^9Az Propylamine.
C^9H^{12} Cumène.	$C^4H^8O^2$ Acide butyrique.	$C^4H^{11}Az$ Butylamine.
$C^{10}H^{14}$ Cymène.	$C^5H^{10}O^2$ Acide valérique.	$C^5H^{13}Az$ Amylamine.
. . . . .	. . . . .	. . . . .

Les termes d'une même série homologue sont caractérisés par une grande analogie de propriétés avec les termes qui en sont les plus rapprochés; les différences qui existent sont très-faibles d'un terme à l'autre, mais ces différences vont en augmentant à mesure qu'on s'éloigne du terme dont on est parti. Tandis, par exemple, qu'il y a des différences très-marquées entre les acides formique et valérique, elles sont très-faibles entre l'acide formique et l'acide acétique, entre l'acide propionique et l'acide butyrique, entre l'acide butyrique et l'acide valérique. Le caractère chimique général des composés homologues est le même, et les différences de propriété sont du même ordre que les différences de composition; elles vont par degrés successifs. Nous signalerons, comme gradations de ce genre, celle qu'on remarque dans les points d'ébullition des termes successifs d'une même série; ce point d'ébullition s'élève régulièrement de 19° lorsqu'on passe d'un terme au suivant, en partant du terme le plus simple.

14. **Séries isologues.** — Les composés du carbone peuvent être rangés non-seulement en séries homologues, mais aussi en séries isologues dont chaque terme diffère du précédent par une addition de H^2. Dans le tableau suivant des hydrocarbures, ceux-ci forment des séries homologues croissantes dans les colonnes verticales et des séries isologues décroissantes dans les lignes horizontales :

C^1H^2								
C^2H^4	C^2H^2							
C^3H^6	C^3H^4	C^3H^2						
C^4H^8	C^4H^6	C^4H^4	C^4H^2					
C^5H^{10}	C^5H^8	C^5H^6	C^5H^4	C^5H^2				
C^6H^{12}	C^6H^{10}	C^6H^8	C^6H^6	C^6H^4	C^6H^2			
C^7H^{14}	C^7H^{12}	C^7H^{10}	C^7H^8	C^7H^6	C^7H^4	C^7H^2		
C^8H^{16}	C^8H^{14}	C^8H^{12}	C^8H^{10}	C^8H^8	C^8H^6	C^8H^4	C^8H^2	
C^9H^{18}	C^9H^{16}	C^9H^{14}	C^9H^{12}	C^9H^{10}	C^9H^8	C^9H^6	C^9H^4	etc.
$C^{10}H^{20}$	$C^{10}H^{18}$	$C^{10}H^{16}$	$C^{10}H^{14}$	$C^{10}H^{12}$	$C^{10}H^{10}$	$C^{10}H^8$	$C^{10}H^6$	etc.
etc.	etc.	etc.	etc.	etc.	etc.	etc.	etc.	etc.

Digitized by Google

Un certain nombre de ces combinaisons nous sont inconnues jusqu'à présent, et les relations qui se rattachent aux composés isologues n'ont encore été que peu étudiées. On connaît cependant des moyens indirects pour passer d'un terme à un terme isologue. L'alcool propylique, par exemple, C^3H^8O, peut facilement être transformé en alcool allylique C^3H^6O.

Les combinaisons du même ordre, qui ne sont ni homologues ni isologues, mais dans lesquelles le rapport du carbone à l'hydrogène est le même, présentent également des relations très-simples; tels sont les hydrocarbures isomères de l'essence de térébenthine

$$C^5H^8, C^{10}H^{16}, C^{20}H^{32}, \text{ etc.}$$

15. **Séries hétérologues.** — Les termes des séries homologues possèdent des propriétés et une constitution semblables; il en est de même de ceux des séries isologues; ils peuvent tous, comme on le verra plus loin, être rapportés à un même type. Les termes des séries hétérologues (Laurent), au contraire, sont rattachés les uns aux autres par leurs modes de production et leurs transformations. Ainsi, à chaque hydrocarbure se rattachent de nombreuses combinaisons hétérologues, les aldéhydes, les éthers, les mercaptans, etc., très-différentes les unes des autres, mais appartenant toutes à des séries homologues. Les séries hétérologues réunissent notamment des corps qui diffèrent entre eux par la quantité d'oxygène qu'ils renferment:

Méthylène.	CH^2	Éthylène.	C^2H^4
Aldéhyde formique [1] . .	CH^2O	Aldéhyde.	C^2H^4O
Acide formique.	CH^2O^2	Acide acétique. . . .	$C^2H^4O^2$
Acide carbonique. . . .	CH^2O^3	Acide glycolique . . .	$C^2H^4O^3$
		Acide glyoxylique (?).	$C^2H^4O^4$

On peut naturellement rattacher à un même hydrocarbure un grand nombre d'hétérologues, ayant chacun des homologues, sans pour cela qu'on puisse en faire ressortir des relations numériques, sans, par conséquent, qu'ils rentrent dans une série hétérologue proprement dite ou continue. L'hétérologie ne se borne pas, comme l'homologie et l'isologie, aux seules combinaisons carbonées; son principe trouve aussi de l'application dans les combinaisons d'autres éléments. Les séries suivantes sont des séries hétérologues:

[1] On ne connaît cette aldéhyde que par son dérivé chloré CCl^2O.

Digitized by Google

HCl Acide chlorhydrique.	H^2SO^6 Manque.
$HClO$ Acide hypochloreux.	$H^2S^2O^6$ Acide dithionique.
$HClO^2$ Acide chloreux.	$H^2S^3O^6$ Acide trithionique.
$HClO^3$ Acide chlorique.	$H^2S^4O^6$ Acide tétrathionique.
$HClO^4$ Acide perchlorique.	$H^2S^5O^6$ Acide pentathionique.

H^3P Hydrogène phosphoré (phosphamine).
H^3PO Aldéhyde phosphorique[1]
H^3PO^2 Acide hypophosphoreux.
H^3PO^3 Acide phosphoreux.
H^3PO^4 Acide phosphorique.

16. **Acides.** — Le caractère essentiel d'un acide est de pouvoir échanger de l'hydrogène contre un métal. Mais, comme dans la plupart des corps qui renferment de l'hydrogène, une partie de celui-ci peut subir un semblable remplacement, il faudrait, par analogie, envisager tous ces corps comme des acides. On s'est donc accoutumé à regarder comme acides ceux de ces composés dans lesquels cette substitution a lieu suivant certaines réactions, notamment sous l'influence de l'hydrate de potassium ou de sodium. Nous dirons donc : un acide est un composé hydrogéné qui, traité par l'hydrate de potassium, donne de l'eau et un nouveau composé analogue au premier, mais renfermant du potassium à la place de l'hydrogène ; par exemple,

$$H^3PO^4 + KHO = KH^2PO^4 + H^2O.$$

On voit que cette définition exclut de la classe des acides les combinaisons binaires de l'hydrogène avec l'oxygène, le carbone, l'azote, le phosphore, l'arsenic et l'antimoine. La solution des acides jouit, en général, de la propriété de rougir le papier bleu de tournesol et de produire une effervescence par leur action sur les carbonates alcalins, mais ces propriétés ne sont pas caractéristiques ou essentielles.

On peut admettre, comme représentant la composition générale des acides, la formule $H^xR^yO^z$ dans laquelle H^x représente le nombre d'atomes d'hydrogène qui, sauf dans les combinaisons du carbone, ne varie que de 1 à 4 ; R^y y représente le nombre d'atomes électro-positifs : chlore, soufre, phosphore, carbone, etc., qui donne à l'acide son caractère spécial ; ce nombre ne dépasse pas, en général, 1 ou 2, sauf pour les acides du carbone ; enfin, O^z est le nombre d'atomes d'oxygène, nombre variant généralement de 0 à 4, mais s'élevant pourtant quelquefois au delà. Les acides qui contiennent de l'oxygène sont quelquefois nommés acides ternaires, ceux qui n'en renferment pas, c'est-à-dire pour

[1] Cette aldéhyde n'est connue que par son correspondant Cl^3PO.

Digitized by Google

lesquels, dans la formule générale, $z = 0$, sont des acides binaires, on les désignait autrefois sous le nom d'hydracides.

17. **Sels.** — Si l'analogie conduit à envisager la plupart des combinaisons hydrogénées comme des acides, elle doit assimiler à des sels la plupart des combinaisons métalliques. Mais on est arrivé à ne regarder comme des sels que les combinaisons métalliques dans lesquelles le métal existe comme remplaçant par substitution l'hydrogène d'un composé regardé comme acide. C'est ainsi que l'acide chlorhydrique HCl donne naissance au chlorure de potassium KCl. Cette manière d'envisager un sel est la contre-partie de la définition que Gerhardt donne d'un acide : « Un acide est un sel dont la base est de l'hydrogène. » Quelques sels néanmoins, les sels ammoniacaux ou leurs analogues, se forment directement par l'addition de certains composés azotés ou phosphorés à un acide. L'ammoniaque, par exemple, s'unit directement à l'acide chlorhydrique pour former du chlorhydrate d'ammoniaque AzH^3HCl. Mais de semblables sels peuvent aussi se produire comme s'ils renfermaient un métal composé substitué à l'hydrogène de l'acide. Ainsi le sel ammoniac, AzH^3HCl, peut être envisagé comme un chlorure particulier $(AzH^4)Cl$, le chlorure d'ammonium, l'ammonium, AzH^4, étant un pseudo-métal ou un groupe moléculaire, jouant le rôle d'un métal, ayant les plus grandes analogies avec le potassium ; il en est de même dans d'autres cas.

18. **Sels acides.** — Les acides qui ne contiennent qu'un atome d'hydrogène, sont nécessairement *monobasiques*, c'est-à-dire ne peuvent prendre que 1 équivalent de métal à la place de l'hydrogène. Les acides renfermant 2 atomes d'hydrogène sont, en général, *bibasiques* c'est-à-dire qu'ils peuvent échanger 1 ou 2 atomes d'hydrogène contre leur équivalent de métal, pour donner des *sels acides* ou des *sels neutres*. Ainsi l'acide sulfurique, H^2SO^4, peut donner un sulfate acide, $HKSO^4$, et un sulfate neutre de potassium, K^2SO^4. De même les acides à 3 ou 4 atomes d'hydrogène sont tribasiques ou tétrabasiques; indépendamment des sels neutres, il peuvent donner les uns deux, les autres trois classes de sels acides. L'acide arsénique, par exemple, H^3AsO^4, donne, outre l'arséniate neutre ou normal, Na^3AsO^4, deux arséniates acides, Na^2HAsO^4 et NaH^2AsO^4. Les sels acides forment, dans le fait, des variétés particulières d'acides; leurs réactions vis-à-vis des matières colorantes, des alcalis et des carbonates alcalins sont, en général, celles d'un acide ordinaire, quoique les exceptions à ce sujet soient nombreuses.

19. **Basicité des acides.** — Mais le nombre d'atomes d'hydrogène que contient un acide, surtout lorsque celui-ci en contient plus de deux,

Digitized by Google

ne donne pas nécessairement la mesure de sa basicité. Ainsi l'acide formique, CH^2O^2, n'est pas bibasique, pas plus que l'acide phosphoreux, PH^3O^3, n'est tribasique ou l'acide acétique, $C^2H^4O^2$, tétrabasique. On ne peut pas toujours, en substituant simplement un métal à l'hydrogène, déterminer avec certitude la basicité d'un acide. Ainsi, il arrive quelquefois que certain métal, le potassium, par exemple, ne peut pas remplacer un deuxième ou un troisième atome d'hydrogène, tandis que cette substitution peut s'effectuer par un autre métal, le plomb, par exemple, surtout d'une manière indirecte. Parmi les nombreux moyens qui permettent d'établir la basicité d'un acide, la réaction de celui-ci sur les alcools est surtout caractéristique, parce qu'elle permet de déterminer exactement si cet acide fait la réaction avec 1, 2, 3 ou 4 molécules de résidu alcoolique pour donner naissance à un éther neutre; ce procédé, quoique n'étant pas d'une application tout à fait générale, est un des plus sûrs pour fixer la basicité d'un acide. Pour les acides renfermant plus de 2 atomes d'hydrogène, le degré de basicité n'est souvent que conventionnel, sans avoir un caractère bien défini; beaucoup d'entre eux, par exemple, donnent des éthers plus complexes que les sels correspondants, tandis que d'autres donnent, par des moyens indirects, des sels plus compliqués que leurs éthers. Souvent, dans les acides de plus de 2 atomes d'hydrogène, le degré de basicité, c'est-à-dire le nombre d'atomes d'hydrogène remplaçables par un métal, est subordonné au degré d'oxydation. Les acides du phosphore en sont un exemple frappant :

KH^2PO^2	sont les sels que forment les acides	H^3PO^2	Hypophosphoreux.
K^2HPO^3 et KH^2PO^3		H^3PO^3	Phosphoreux.
K^3PO^4, K^2HPO^4 et KH^2PO^4		H^3PO^4	Phosphorique.

En s'en rapportant donc à leurs sels, on voit que l'acide hypophosphoreux est monobasique; l'acide phosphoreux, bibasique; l'acide phosphorique, tribasique. Quant aux acides du carbone, on remarque, en général, que ceux qui renferment 2 atomes d'oxygène sont monobasiques, tandis que ceux qui en renferment 4 sont bibasiques; ceux qui en renferment 3 atomes, comme par exemple l'acide lactique, occupent une position intermédiaire, en ce sens qu'ils peuvent former un éther neutre et un éther acide, mais qu'ils ne produisent qu'une seule classe de sels ne renfermant, sauf quelques exceptions, qu'un atome de métal substitué à un atome d'hydrogène.

20. **Acides dérivés.** — Dans les acides oxygénés ou ternaires, ainsi que dans leurs sels, la totalité ou une partie de leur oxygène peut être remplacée par du soufre, et probablement par d'autres éléments du

Digitized by Google

même groupe, sélénium ou tellure. C'est ainsi que, à côté du carbonate, ou *oxycarbonate*, de sodium, Na^2CO^3, se place le *sulfocarbonate*, Na^2CS^3; à côté du phosphate, ou *oxyphosphate*, K^3PO^4, le sulfoxyphosphate de potassium, K^3PO^3S; de semblables composés sont nommés *sulfacides* ou *sulfosels*. On ne les obtient que rarement, pour ne pas dire jamais, par substitution directe du soufre à l'oxygène.

Les acides renfermant plusieurs atomes d'hydrogène peuvent échanger, par substitution directe, plusieurs atomes d'hydrogène, non remplaçables par un métal, contre du chlore, du brome ou de l'iode ; c'est ainsi que l'on a obtenu, en partant de l'acide acétique, $H^4C^2O^2$, ou de l'acétate de potassium, $KH^3C^2O^2$:

L'acide chloracétique.	$H^3ClC^2O^2$.
L'acide bibromacétique.	$H^2Br^2C^2O^2$.
L'acide trichloracétique.	$HCl^3C^2O^2$.
Le trichloracétate de potassium.	$KCl^3C^2O^2$.

Ces acides chlorés et autres, ainsi que leurs sels, se rapprochent beaucoup, par leurs propriétés, du composé primitif. Certains acides, dont le caractère n'est pas bien tranché, peuvent échanger tout leur hydrogène contre du chlore, mais ces cas ne sont que des exceptions et les substitutions n'ont lieu que rarement par voie directe. Comme exemple, nous citerons l'hypochlorite de potassium, KClO, ou l'acide hypochloreux, HClO, qui peut donner l'anhydride hypochloreux Cl^2O.

Nous avons déjà remarqué que le chlore et ses congénères forment une série importante d'acides; mais comme tous ces composés renferment un seul atome d'hydrogène, et que les substitutions chlorées ne se font que sur des molécules renfermant plusieurs atomes d'hydrogène, il est, en général, facile de distinguer le chlore, comme radical d'acide, du chlore de substitution.

Indépendamment de tous ces exemples, nous ferons remarquer qu'il existe des acides infiniment plus complexes que ceux dont nous nous sommes occupés.

21. **Anhydrides.** — Les acides oxygénés ou ternaires peuvent, directement ou indirectement, donner naissance, en perdant de l'eau, à des corps particuliers qu'on a nommés *anhydrides* ou acides anhydres; les exemples suivants d'acides monobasiques ou polybasiques feront comprendre cette réaction :

Acide hyperiodique. . . .	$2HIO^4 - H^2O = I^2O^7$	Anhydrides.
Acide sulfurique.	$2H^2SO^4 - 2H^2O = S^2O^6$ ou $2SO^3$	
Acide phosphorique. . . .	$2H^3PO^4 - 3H^2O = P^2O^5$	
Acide silicique.	$2H^4SiO^4 - 4H^2O = Si^2O^4$ ou $2SiO^2$	

Digitized by Google

Pour les acides bi- et tétrabasiques, la réaction peut s'exprimer plus simplement et plus rigoureusemeut :

$$H^2SO^4 - H^2O = SO^3.$$
$$H^4SiO^4 - 2H^2O = SiO^2.$$

Il faut 2 molécules d'un acide mono- ou tribasique pour donner naissance à l'anhydride correspondant; tandis qu'il n'en faut qu'une d'un acide bi- ou tétrabasique. La plupart des anhydrides se combinent directement à l'eau pour reproduire les acides; tous peuvent se combiner aux oxydes métalliques pour former des sels. Ainsi l'anhydride carbonique, CO^2, se combine à l'hydrate de potassium pour former le carbonate acide de potassium, $HKCO^3$. Parfois les acides et les anhydrides présentent des différences très-tranchées et le passage de l'un à l'autre se fait d'une manière très-nette, d'autrefois on distingue difficilement un acide d'un anhydride humide. Les anhydrides, à l'état sec, ne colorent le papier bleu de tournesol ni à l'état solide, ni à l'état liquide, ni à l'état gazeux; il en est de même des quelques anhydrides qui se dissolvent dans l'eau sans former d'acide. Les anhydrides peuvent se combiner aux sels neutres pour donner ce que l'on nomme des *anhydrosels*. Ainsi l'anhydride chromique, CrO^3, se combine au chromate de potassium pour former soit l'anhydrobichromate de potassium,

$$K^2CrO^4 + CrO^3 = K^2Cr^2O^7,$$

soit l'anhydrotrichromate,

$$K^2CrO^4 + 2CrO^3 = K^2Cr^3O^{10}.$$

Cette propriété de former des anhydrosels appartient presque exclusivement aux acides polybasiques.

22. **Aldéhydes.** — L'aldéhyde ordinaire ou aldéhyde acétique C^2H^4O se forme par oxydation, ou plutôt par déshydrogénation de l'alcool C^2H^6O, d'où son nom, qui vient par abréviation de *alcohol deshydrogenatus*. On a étendu ce nom à une classe de corps qui ont, avec leurs acides correspondants, des relations analogues à celles qui existent entre l'aldéhyde ordinaire et l'acide acétique. Les aldéhydes se transforment par oxydation en acides; et, suivant que l'acide auquel elles correspondent est mono-, bi- ou tribasique, elles prennent 1, 2 ou 3 atomes d'oxygène. C'est ainsi que l'acide acétique monobasique $C^2H^4O^2$ dérive de l'aldéhyde par fixation d'un atome d'oxygène. Les aldéhydes normales ne forment pas une classe bien nombreuse de composés, mais leurs dérivés chlorés sont beaucoup plus importants. Ces chloraldé-

Digitized by Google

hydes peuvent s'obtenir par substitution directe du chlore à l'hydrogène, mais le plus souvent on ne les obtient que par divers moyens indirects. Les chloraldéhydes sont décomposées par l'eau, en échangeant leur chlore contre le groupe HO (peroxyde d'hydrogène) (*) pour produire de l'acide chlorhydrique et l'acide correspondant à l'aldéhyde :

	CHLORALDÉHYDE			ACIDE
Azotique. . .	$ClAzO^2$	$+ H^2O =$	$HCl +$	$HAzO^3$ ou $(HO)AzO^2$ azotique.
Sulfurique. . .	Cl^2SO^2	$+ 2H^2O = 2HCl +$		H^2SO^4 ou $(HO)^2SO^2$ sulfurique.
Phosphorique .	Cl^3PO	$+ 3H^2O = 3HCl +$		H^3PO^4 ou $(HO)^3PO$ phosphorique.

Il est à remarquer que les aldéhydes normales se transforment en acides correspondants par une oxydation directe, se traduisant par la substitution du radical peroxyde d'hydrogène HO à l'hydrogène H, de même que les chloraldéhydes se transforment en acides par la substitution de HO à Cl. Ainsi les réactions de l'eau et du peroxyde d'hydrogène sur le chlorure d'acétyle (*chloracetic aldehyd*) et sur l'aldéhyde ordinaire se représentent par des équations analogues.

$$\left.\begin{array}{l} Cl.C^2H^3O + \left\{\begin{array}{l} H \\ HO \end{array}\right. = \left\{\begin{array}{l} H \\ Cl \end{array}\right. + HO.C^2H^3O \\ H.C^2H^3O + \left\{\begin{array}{l} HO \\ HO \end{array}\right. = \left\{\begin{array}{l} HO \\ H \end{array}\right. + HO.C^2H^3O \end{array}\right\} \text{ ou } C^2H^4O^2.$$

Les chloraldéhydes sont à leur acide correspondant ce qu'un chlorure métallique est à l'hydrate de ce métal :

CHLORURES.	CHLORALDÉHYDES.	HYDRATES.	ACIDES.
K′Cl	$(C^2H^3O)'Cl$ acétique $(AzO^2)'Cl$ azotique.	$K'\left\{\begin{array}{l} \\ H \end{array}\right\} O$	$\left.\begin{array}{l}(C^2H^3O)' \\ H\end{array}\right\} O$ acétique. $\left.\begin{array}{l}(AzO^2)' \\ H\end{array}\right\} O$ azotique.
$Pt''Cl^2$	$(SO^2)''Cl^2$ sulfurique	$Pt''\left\{\begin{array}{l} \\ H^2 \end{array}\right\} O^2$	$\left.\begin{array}{l}(SO^2)'' \\ H\end{array}\right\} O^2$ sulfurique.
$Bi'''Cl^3$	$(PO)'''Cl^3$ phosphorique	$Bi'''\left\{\begin{array}{l} \\ H^3 \end{array}\right\} O^3$	$\left.\begin{array}{l}(PO)''' \\ H^3\end{array}\right\} O^3$ phosphorique.

Les groupements moléculaires C^2H^3O, AzO^2, SO^2, PO, etc., sont donc, comme le potassium, le platine, le bismuth, etc., mono-, bi- et triatomiques.

(*) Ce groupe HO que l'on nomme *hydroxyle* est ce que l'on appelle un *résidu*. L'eau étant H^2O peut céder dans une réaction un atome d'hydrogène, à du chlore par exemple, et le groupe HO qui reste va généralement prendre la place de l'élément qui lui a pris l'atome d'hydrogène.

Digitized by Google

23. **Amides.** — La classe des amides renferme les combinaisons du type ammoniaque, simple ou condensé, dans lequel tout ou partie de l'hydrogène a éprouvé une substitution équivalente. De même qu'il existe des chlorures et des hydrates de groupements moléculaires, analogues aux chlorures et hydrates de corps simples, il existe des amides de corps simples et des amides de groupes d'atomes. En voici quelques exemples :

K' H H	Az, Kaliumamide (amidure de potassium)	$(C^2H^3O)'$ H H	Az, Acétamide.	$(C^2H^5)'$ $(C^2H^5)'$ $(C^6H^5)'$	Az, Éthylphénylamine.
Pt'' H^2 H^2	Az^2, Platinamide	$(SO^2)''$ H^2 H^2	Az^2, Sulfamide.	$(CS)''$ $(C^3H^5)'H$ H^2	Az^2, Thiosinamine.
Bi''' H^3 H^3	Az^3, Bismuthamide?	$(PO)'''$ H^3 H^3	Az^3, Phosphamide.	$(C^6H^5O^4)'''$ $(C^6H^5)'^3$ H^3	Az^3, Triphénylcitramide.

Il existe une variété infinie d'amides, de diamides, de triamides, etc., dont quelques-unes sont beaucoup plus complexes et dans lesquelles tout ou partie de l'hydrogène est remplacé par des éléments ou par des groupes, mono-, bi-, polyéquivalents.

24. **Radicaux composés.** — Les groupes moléculaires, comme ceux qui viennent d'être signalés, peuvent non-seulement être considérés comme équivalant à un ou plusieurs atomes d'hydrogène dans les types chlorure, hydrate, amide, et dans une foule de types spéciaux, mais il font en réalité la double décomposition contre de l'hydrogène ou contre les éléments qui tiennent sa place :

C^2H^5Cl + $\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O$ = KCl + $\left.\begin{matrix}C^2H^5\\H\end{matrix}\right\}O$

Chlorure d'éthyle. — Hydrate de potassium. — Hydrate d'éthyle (alcool).

$C^5H^{11}I$ + $\left.\begin{matrix}C^2H^5\\K\end{matrix}\right\}O$ = KI + $\left.\begin{matrix}C^2H^5\\C^5H^{11}\end{matrix}\right\}O$

Iodure d'amyle. — Éthylate de potassium. — Éthylate d'amyle.

$\left.\begin{matrix}C^2H^5\\H\end{matrix}\right\}O$ + $\left.\begin{matrix}SO^2\\H^2\end{matrix}\right\}O^2$ = $\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O$ + $\left.\begin{matrix}SO^2\\(C^2H^5)'H\end{matrix}\right\}O^2$

Alcool. — Ac. sulfurique. — Ac. éthyl-sulfurique.

$C^7H^5O.Cl$ + $\left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}Az$ = HCl + $\left.\begin{matrix}C^7H^5O\\H\\H\end{matrix}\right\}Az$

Chlor. de benzoïle. — Ammoniaque. — Benzamide.

$\left.\begin{matrix}(C^6H^5O^4)'''\\(C^2H^5)^3\end{matrix}\right\}O^3$ + $3\left[\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}Az$ = $3\left[\begin{matrix}H\\C^2H^5\end{matrix}\right\}O$ + $\left.\begin{matrix}(C^6H^5O^4)'''\\H^3\\H^3\end{matrix}\right\}Az^3$

Citrate d'éthyle. — Alcool. — Citramide.

Digitized by Google

Ces groupements moléculaires, qu'on puisse ou non les isoler, et qui peuvent ainsi voyager d'une combinaison dans une autre, en jouant le rôle de un ou plusieurs atomes d'hydrogène, portent le nom de radicaux composés. Les radicaux qui figurent dans les équations précédentes forment deux classes distinctes. L'une d'elle renferme les radicaux mono-, bi- ou triéquivalents, dérivant des acides mono-, bi- ou tribasiques par élimination de un, deux ou trois hydroxyles HO, ou des aldéhydes ou chloraldéhydes correspondantes par élimination de 1, 2 ou 3 atomes d'hydrogène ou de chlore; à cette classe appartiennent les radicaux acétyle ou othyle C^2H^3O, nitryle ou azotyle $(AzO^2)'$, sulfuryle $(SO^2)''$, phosphoryle $(PO)'''$, citryle $(C^6H^5O^4)'''$, etc., c'est-à-dire les radicaux d'acides ou radicaux électro-négatifs. L'autre classe comprend les radicaux non oxygénés, dérivant de combinaisons hydrogénées binaires par perte de un ou plusieurs atomes d'hydrogène, et qui, en conséquence, sont mono- ou polyéquivalents; ils peuvent se déduire aussi des dérivés chlorés des mêmes combinaisons hydrogénées, par perte de un ou de plusieurs atomes de chlore, ou encore des alcools ou hydrates correspondants, par élimination de une ou plusieurs molécules de peroxyde d'hydrogène (hydroxyle). En partant, par exemple, de l'hydrocarbure C^2H^6, nous aurons les radicaux $(C^2H^5)'$, éthyle; $(C^2H^4)''$ éthylène; $(C^2H^3)'''$, glycyle, etc.

Radicaux mono-équivalents ou mono-atomiques.	Radicaux biéquivalents ou diatomiques.	Rad. triéquivalents ou triatomiques.
$(C^2H^5)'$ H	$(C^2H^4)''H^2$	$(C^2H^3)'''$ H^3
$(C^2H^5)'$ Cl	$(C^2H^4)''Cl^2$	$(C^2H^3)'''$ Cl^3
$\left.\begin{matrix}(C^2H^5)'\\ H\end{matrix}\right\}O$	$\left.\begin{matrix}(C^2H^4)''\\ H^2\end{matrix}\right\}O^2$	$\left.\begin{matrix}(C^2H^3)'''\\ H^3\end{matrix}\right\}O^3$
$\left.\begin{matrix}(C^2H^5)'\\ H\\ H\end{matrix}\right\}Az$	$\left.\begin{matrix}(C^2H^4)''\\ H^2\\ H^2\end{matrix}\right\}Az^2$	$\left.\begin{matrix}(C^2H^3)'''\\ H^3\\ H^3\end{matrix}\right\}Az^3$

Les combinaisons hydrogénées binaires peuvent donner autant de radicaux qu'ils renferment d'atomes d'hydrogène, et l'équivalence du radical augmente chaque fois d'une unité par l'élimination de 1 atome d'hydrogène. Le tableau suivant rend compte de cette loi pour les 4 types principaux.

Digitized by Google

RADICAUX MONOÉQUIVALENTS.	RADICAUX BIÉQUIVALENTS.	RADICAUX TRIÉQUIVALENTS.	RADICAUX TÉTRÉQUIVALENTS.
$HCl - H = Cl'$ Chlore.			
$H^2O - H = (HO)'$ Eurhyzène (*)	$H^2O - H^2 = O''$ Oxygène.		
$H^3Az - H = (H^2Az)'$ Amidogène.	$H^3Az - H^2 = (HAz)''$ Imidogène.	$H^3Az - H^3 = Az'''$ Azote.	
$H^4C - H = (H^3C)'$ Méthyle.	$H^4C - H^2 = (H^2C)''$ Méthylène.	$H^4C - H^3 = (HC)'''$ Formylène.	$H^4C - H^4 = C^{iv}$ Carbone.

(*) C'est le nom que Laurent a donné au radical HO du peroxyde d'hydrogène H^2O^2. Nous avons déjà indiqué que l'on assigne plus souvent à ce résidu le nom d'hydroxyle.

25. **Doubles décompositions.** — Quoique les radicaux dont on admet l'existence dans les composés n'y existent pas nécessairement tout formés, ils ne sont pas purement imaginaires, en ce sens que ces radicaux constituent des groupes d'atomes qui, par double décomposition, peuvent passer d'un composé dans un autre. Pour fixer les idées, cherchons un exemple dans l'alcool C^2H^6O; rien ne prouve que ce composé renferme de l'éthyle C^2H^5 tout formé, mais en représentant sa composition par la formule $C^2H^5.HO$, nous exprimons que le groupement C^2H^5 peut, par double décomposition, se séparer de l'alcool et entrer dans une autre combinaison en y remplaçant de l'hydrogène ou un élément du même ordre qui vient lui-même prendre sa place; ainsi $HCl + C^2H^5.HO = C^2H^5Cl + HHO$. Avec le secours de ces deux classes de radicaux composés, on peut rapporter au type acide chlorhydrique simple ou condensé, le plus grand nombre des hydrocarbures, hydrocarbures chlorés, aldéhydes et chloraldéhydes, tandis qu'on fait rentrer les alcools, les éthers, les acides ternaires et les sels dans le type eau, simple ou condensé. Presque toutes les réactions de ces corps les uns sur les autres, ou sur des corps appartenant à des types différents sont des exemples de doubles décompositions dans lesquelles les types des corps réagissants et les types des composés résultants restent les mêmes (§ 12). La double décomposition, c'est-à-dire l'échange mutuel d'atomes ou de groupes d'atomes apparaît comme la forme la plus générale des actions chimiques. Nous verrons plus loin que l'on peut considérer comme des doubles décompositions l'union directe de deux élements, la simple substitution d'un élément à un autre dans une combinaison, aussi bien que l'élimination d'un élément isolé. Dans ce

Digitized by Google

dernier cas, la double décomposition se fait exactement comme lorsqu'un radical composé est mis en liberté.

$$HCl + HCu = CuCl + H^2 \qquad \text{(Wurtz)}$$
$$2C^2H^5Cl + (C^2H^5)^2Zn = ZnCl^2 + 2C^4H^{10}$$

26. **Diamérônes.** — Laurent a donné le nom de diamérônes à des combinaisons renfermant deux radicaux composés différents, susceptibles de se scinder ou de s'échanger, par double décomposition, contre d'autres radicaux. De semblables corps renferment évidemment les résidus de deux combinaisons, qu'ils sont susceptibles de régénérer dans certaines circonstances. Le caractère essentiel d'une diamérône est de pouvoir, par addition directe ou indirecte des éléments de l'eau, reproduire les deux combinaisons plus simples dont elles dérivent ou dont elles pourraient dériver. L'éther benzoïque, par exemple, est une diamérône; il renferme incontestablement le radical benzoïle et le radical éthyle, susceptibles l'un et l'autre de passer dans une autre combinaison. L'eau le décompose en une autre combinaison benzoïque, l'acide benzoïque, et en une autre combinaison éthylique, l'alcool; deux combinaisons dont dérive l'éther benzoïque, ou qui auraient pu lui donner naissance

$$C^7H^5(C^2H^5)O^2 + HHO = C^7H^5.H.O^2 + C^2H^5.HO.$$

Les chimistes ont modifié diversement les formules des diamérônes, mais toujours de manière à en faire ressortir le dualisme. Généralement, cette formule est rapportée à un des types fondamentaux, ou à un type spécial qui est celui de l'un des corps primitifs, presque toujours un acide. Ainsi, on peut rapporter l'éther benzoïque soit au type eau, H^2O, soit au type acide benzoïque $C^7H^6O^2$, et l'écrire par conséquent $\left.\begin{matrix} C^7H^5O \\ C^2H^5 \end{matrix}\right\}O$ ou $C^7H^5(C^2H^5)O^2$. On peut obtenir des diamérônes de la nature la plus complexe, mais leur production et leur décomposition sont toujours, dans le fait, dualistiques. Ainsi l'acide azotique et l'acide benzoïque peuvent produire une diamérône, l'acide nitrobenzoïque $C^7H^5(AzO^2)O^2$, qui, avec l'alcool, donne une diamérône plus complexe, l'éther nitrobenzoïque $C^7H^5(C^2H^5)(AzO^2)O^2$. Ce dernier, dans certaines circonstances, peut reproduire de l'alcool et de l'acide nitrobenzoïque, qui, à son tour, peut repasser à l'état d'acide benzoïque et d'acide azotique.

Laurent nommait *aplônes* les combinaisons simples, unitaires; tels que l'alcool, l'acide benzoïque, l'ammoniaque, la benzine, etc., et leurs

Digitized by Google

dérivés par substitution d'un élément. Aucun de ces corps ne peut se dédoubler en deux ou plusieurs corps renfermant des radicaux composés différents.

27. **Cristallisation.** — Les corps solides sont ou amorphes ou cristallisés. Les corps cristallisés se distinguent par des formes géométriques déterminées, limitées toujours ou presque toujours par des faces planes. Les cristallographes ont rangé les nombreuses formes cristallines dans six classes ou systèmes. Ces systèmes se distinguent par les longueurs relatives et les orientations des axes autour desquels se groupent les faces et les arêtes du cristal; les différents corps appartenant à un même système cristallin diffèrent par le nombre des faces et par leur arrangement autour des axes. Le cube, l'octaèdre, le dodécaèdre rhomboïdal, par exemple, appartiennent tous trois au système dit régulier, qui est caractérisé par trois axes égaux et perpendiculaires (*fig.* 1). Dans le cube (*a*) toutes les faces viennent couper l'un

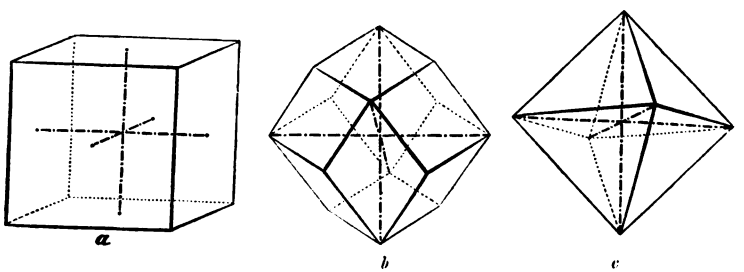


Fig. 1.

des axes et sont parallèles aux deux autres; dans le dodécaèdre rhomboïdal (*b*), chaque face coupe deux axes et est parallèle au troisième; dans l'octaèdre (*c*), chaque face coupe les trois arêtes. Voici quels sont les six systèmes cristallins, avec leurs caractères.

1. Système régulier (cubique).	Trois axes perpendiculaires égaux.
2. Système tétragonal (du prisme droit à base carrée).	Trois axes perpendiculaires, dont deux égaux et le troisième inégal.
3. Système prismatique (du prisme rectangulaire ou rhomboïdal droit).	Trois axes perpendiculaires inégaux.
4. Système rhomboédrique (ou hexagonal).	Trois axes obliques égaux.
5. Système monoclinique (du prisme rhomboïdal oblique).	Deux axes obliques et un axe perpendiculaire.
6. Système triclinique (prisme oblique dissymétrique).	Trois axes obliques inégaux et inégalement inclinés les uns sur les autres.

Digitized by Google

Les trois axes du système rhomboédrique sont égaux, également inclinés les uns sur les autres et dans des plans différents. Les axes des deux derniers systèmes sont tous inégaux. Dans le système monoclinique, l'axe principal est incliné sur les deux autres. Les systèmes des différents cristallographes ne sont pas identiques. Les systèmes que nous venons de faire connaître sont de Miller. Une autre classification, très-logique, mais peu usitée, est la suivante, due à Leeson :

SYST. RECTANGULAIRE.		
Équiaxial (régulier).	Binéquiaxial (tétragonal).	Inéquiaxial (prismatique).
SYST. RECTANGULAIRE INCLINÉ.		
Équiaxial.	Binéquiaxial.	Inéquiaxial (monoclinique).
SYST. OBLIQUANGLE.		
Équiaxial (rhomboédrique).	Binéquiaxial.	Inéquiaxial (diclinique).

Tous les systèmes renferment certains solides comparables dont les faces présentent, avec les axes, les mêmes relations. Tels sont les solides

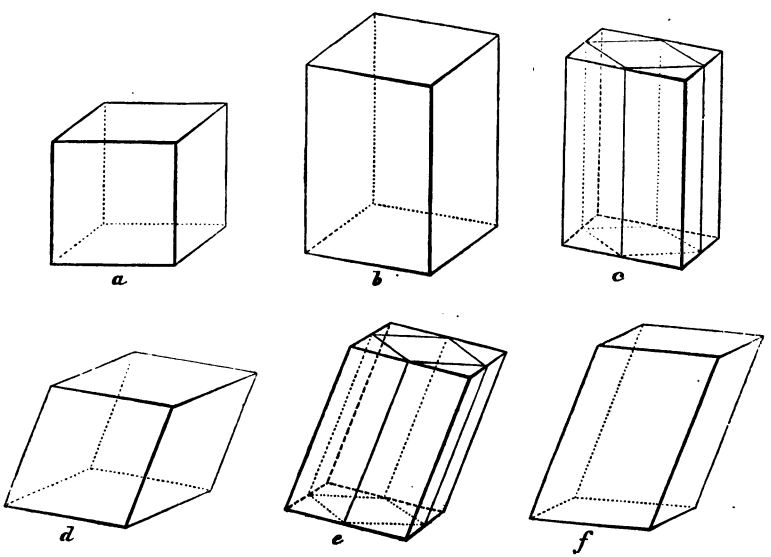


Fig. 2.

représentés dans la figure 2 : *a*, est le cube ; *b*, le prisme tétragonal (droit à base carrée) ; *c*, le prisme rectangulaire et le prisme rhom-

Digitized by Google

boïdal droits; *d*, le rhomboèdre; *e*, le prisme rectangulaire et le prisme rhomboïdal obliques; *f*, le prisme oblique obliquangle.

La figure 3 représente une autre série de solides analogues, c'est celle des octaèdres : *a*, est l'octaèdre régulier; *b*, l'octaèdre tétragonal

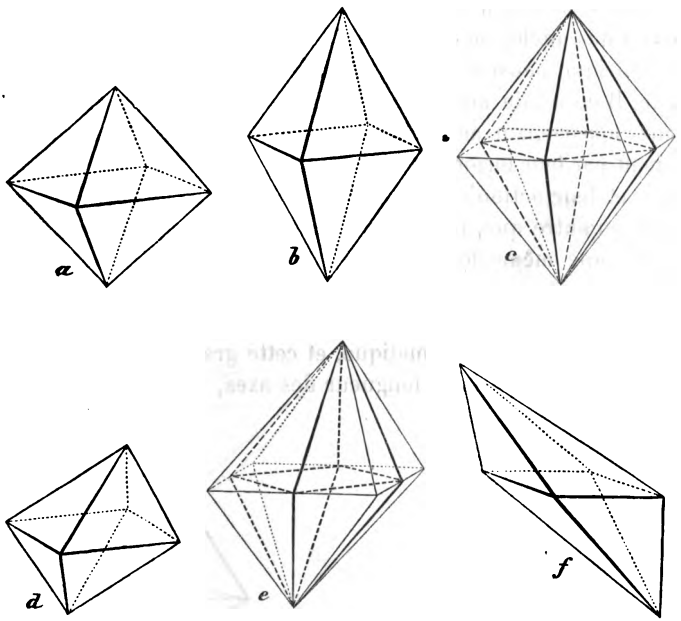


Fig. 3.

(à base carrée); *c*, les octaèdres rhomboïdal et rectangulaire droits; *d*, l'octaèdre rhomboédrique; *e*, les octaèdres rectangulaire et rhomboïdal obliques; *f*, l'octaèdre dissymétrique. Le système prismatique et le système monoclinique (à base de rectangle) présentent chacun deux genres très-différents de prismes et d'octaèdres, suivant que leurs faces coupent un ou deux axes et que leur base est, par conséquent, un rectangle ou un rhombe, soit ▭ ou ◇. Les autres systèmes présentent, à la vérité, les mêmes particularités; seulement les cristaux correspondants à ces deux positions des axes vis-à-vis des faces ne se distinguent pas aussi facilement les uns des autres.

Les formes appartenant aux divers systèmes cristallins passent insensiblement d'un système à un autre. Les différences qui existent, par exemple, entre le système cubique et le système tétragonal, ne portent que sur la longueur des axes; tandis que, dans le premier, les trois axes

Digitized by Google

sont égaux, il y en a un dans le deuxième qui est ou plus grand ou plus petit que les deux autres. Lors donc que cette différence est très-petite, les prismes tétragonaux et les octaèdres correspondants se confondent presque avec le cube ou avec l'octaèdre régulier. Dans le premier système, les axes se coupent à angle droit, c'est-à-dire à 90°; quand, par conséquent, les trois axes égaux du rhomboèdre se coupent en faisant des angles de 89° 30′ et de 90° 30′, les cristaux du système rhomboédrique peuvent à peine se distinguer des cristaux du système cubique. Il en est de même dans un grand nombre d'autres cas. Les cristaux appartenant aux différents systèmes ne se distinguent pas seulement par leur forme extérieure, mais aussi par leurs propriétés optiques et leur action sur les rayons calorifiques (§ 28). Il est à remarquer en outre que, tandis que dans le système régulier, tous les cristaux d'une même forme simple, cube ou octaèdre régulier, par exemple, ont absolument la même forme, dans les autres systèmes, cette forme peut varier à l'infini. Ainsi il peut y avoir un grand nombre d'octaèdres du système prismatique, et cette grande variété de formes est due soit aux rapports de longueur des axes, soit à leur inclinaison.

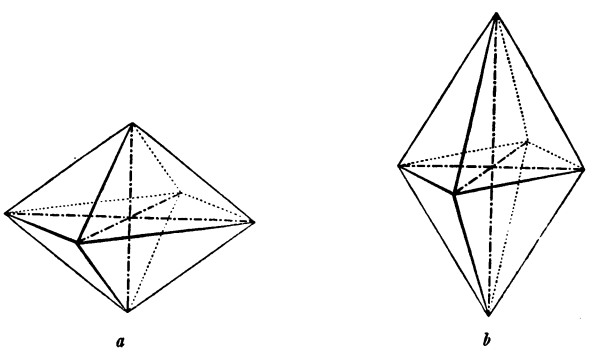


Fig. 4.

Ainsi les figures 4, *a* et *b*, représentent des octaèdres appartenant tous deux au système tétragonal; l'un est surbaissé, l'autre est aigu.

28. **Formes composées et hémiédriques.** — Les formes cristallines sont simples ou composées, primaires ou secondaires. Les formes composées ont deux ou plusieurs espèces de faces, les faces primitives et les faces secondaires; celles-ci proviennent du remplacement des arêtes ou des sommets de la forme primitive par les faces d'une autre forme simple. Les cristaux octaédriques (*fig.* 5, *a*) d'alun ordinaire, par exemple, ont leurs sommets remplacés par les faces du cube (*b*) ou

Digitized by Google

leurs arêtes par les faces du dodécaèdre rhomboïdal (*c*); ces deux modifications peuvent être simultanées (*d*).

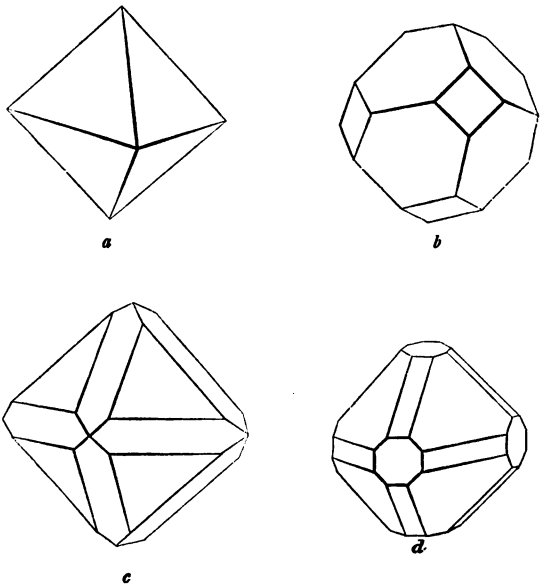


Fig. 5.

Dans le système régulier, tous les angles et toutes les arêtes sont en même temps modifiés de la même manière; dans le système tétragonal, les arêtes et les angles du sommet sont modifiés autrement que les arêtes ou les angles latéraux. Les formes secondaires des systèmes à axes inclinés sont plus complexes, notamment celles du système triclinique dans lequel toute symétrie paraît faire défaut.

Les cristaux qui se produisent avec le développement exclusif d'une partie seulement des faces de la forme primitive, sont dits *hémiédriques*. Ainsi, dans l'octaèdre régulier *a* (*fig.* 6), il arrive souvent que quatre faces alternes se développent aux dépens de quatre autres qui peuvent disparaître même complétement, comme on le voit en *d*; la forme résultante est alors celle du tétraèdre régulier.

Quelques cristallographes rapportent les différentes formes du système rhomboédrique à quatre axes, dont trois sont égaux, situés dans un même plan et faisant entre eux un angle de 60°, le quatrième inégal et perpendiculaire au plan des trois autres. En partant de cette manière de voir, la forme fondamentale de ce système est le prisme hexagonal

Digitized by Google

ou l'octaèdre (*fig.* 7), et le rhomboèdre lui-même n'est plus qu'une forme hémièdre.

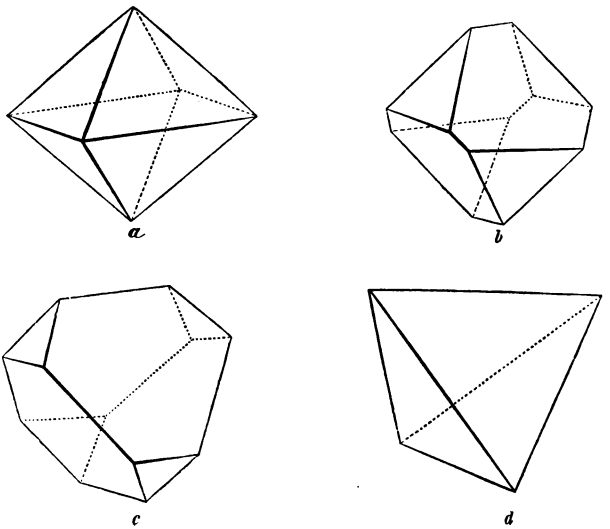


Fig. 6.

[La cristallographie a pour but de déterminer la nature d'un cristal par la mesure du rapport des angles que font les faces entre elles et des angles que forment ces faces avec les axes du cristal. Elle établit le sys-

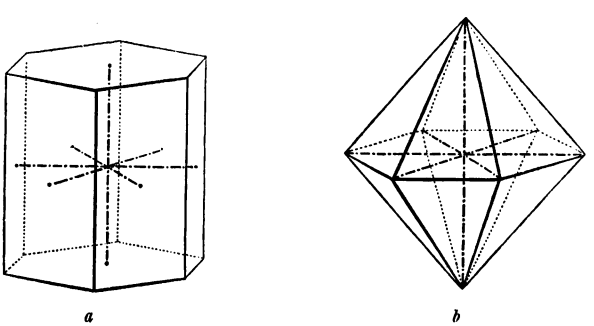


Fig. 7.

tème d'axes qui régissent le cristal, en déterminant trigonométriquement la longueur de ces axes; cette longueur s'établit en prolongeant par le calcul certaines faces jusqu'à leur point d'intersection. Il faut pour cela pouvoir déterminer les angles que forment les faces entre elles,

Digitized by Google

ce qui a lieu au moyens de certains appareils nommés *goniomètres*; le plus simple de ces appareils est le goniomètre d'application ou de Haüy, qui se compose d'un demi-cercle gradué et de deux alidades ou règles mobiles autour du centre de ce cercle; c'est entre ces deux alidades que s'applique le cristal, par l'angle dièdre que l'on veut mesurer: l'écartement qu'il faut donner aux alidades indique immédiatement l'angle cherché; mais le goniomètre le plus exact est celui de

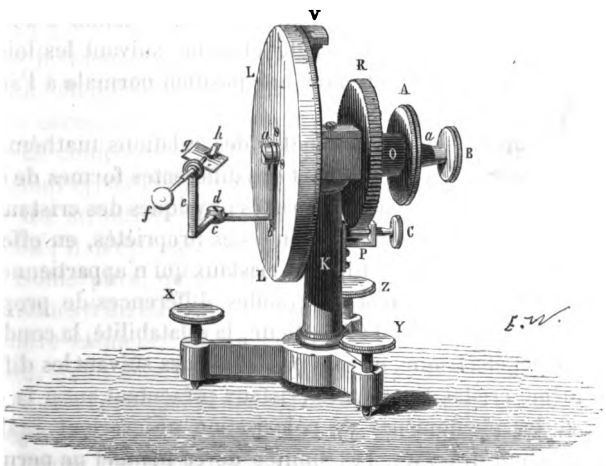


Fig. 8.

Wollaston ou *goniomètre à réflexion* (*fig.* 8). Cet appareil consiste essentiellement en un cercle vertical gradué LL, porté par un axe horizontal passant par son centre et pouvant tourner par le maniement de la virole A. L'axe qui porte cette virole et le limbe gradué, porte un autre axe passant par son centre et se mouvant avec lui, mais pouvant en outre être mis en mouvement tout seul par la virole B; le cristal *h*, fixé sur le support articulé *c d e g*, est disposé de manière à pouvoir tourner avec cet axe; il faut avoir soin de placer l'arête qui limite les faces dont on veut mesurer l'angle perpendiculairement au plan du cercle gradué, c'est-à-dire dans une position horizontale, et, autant que possible, dans le prolongement de l'axe. Pour vérifier si l'arête est horizontale, on choisit deux mires horizontales assez éloignées et, approchant l'œil du cristal, on tourne celui-ci au moyen du bouton *f*, de manière à réfléchir la mire sur une des faces du cristal, puis la seconde mire; ces deux mires doivent être parallèles à l'arête du cristal. On répète l'observation sur la seconde face du cristal, et si la position

Digitized by Google

horizontale est obtenue, ce que l'on peut toujours faire en faisant jouer le support à genoux qui porte le cristal, on procède à la mesure ; cette mesure se fait en tournant la virole A de manière à ce que le zéro du cercle divisé coïncide avec le zéro du vernier V, puis on tourne la virole B jusqu'à ce que l'image de la mire supérieure corresponde avec la mire inférieure vue directement; on fait alors de nouveau tourner la virole A, de manière à observer les mêmes mires avec la deuxième face du cristal, et quand la coïncidence des deux mires est établie, on lit la quantité dont il a fallu tourner le cercle, et le nombre de degrés indiqués est le supplément de l'angle cherché, suivant les lois de la réflexion. L'appareil est établi dans une position normale à l'aide des vis calantes X, Y, Z.

La cristallographie s'occupe en outre des relations mathématiques des différents éléments d'un cristal et des différentes formes de chaque système cristallographique, des propriétés physiques des cristaux et de leurs rapports avec la forme elle-même. Ces propriétés, en effet, présentent un haut intérêt ; ainsi tous les cristaux qui n'appartiennent pas au système régulier présentent de grandes différences de propriétés, suivant l'orientation du cristal : l'élasticité, la dilatabilité, la conductibilité calorifique et électrique, ne sont pas les mêmes suivant les différents axes d'un même cristal. Ces mêmes cristaux présentent aussi la double réfraction et les phénomènes de polarisation qui varient également suivant la position des axes. Les limites de ce manuel ne permettent pas d'entrer dans des détails étendus à ce sujet dont nous nous contentons de faire ressortir l'importance.]

29. **Isomorphisme.** — Une même substance cristallise, en général, dans une forme déterminée, mais elle peut néanmoins quelquefois se présenter sous une ou sous plusieurs autres formes dérivant du même système. Le sel marin, qui cristallise en cubes, peut aussi être obtenu à l'état d'octaèdres. En outre, les formes composées que peut affecter une seule et même substance sont très-nombreuses : ainsi l'on connaît plus de six cents variétés de formes appartenant au système rhomboédrique et qu'affecte le spath calcaire. Non-seulement une substance peut affecter une ou plusieurs formes d'un même système, mais certaines relations qui existent entre les sommets et les angles des différentes formes d'un même système demeurent presque inaltérées ; elles dépendent naturellement du rapport des axes et de leur inclinaison.

S'il existe plusieurs formes cristallines d'un même système, pour une même substance, il existe, d'autre part, des substances de nature différente cristallisant dans une seule et même forme. De pareilles substances sont dites isomorphes. La doctrine de l'isomorphisme, telle

Digitized by Google

que l'a établie Mitscherlich, dit que les corps qui ont même constitution chimique ou, comme s'exprime Mitscherlich, qui renferment le même nombre d'atomes groupés de la même manière, ont la même forme cristalline. Les arséniates et les phosphates correspondants ; les sulfates, séléniates, manganates et chromates, sont isomorphes; les sels diacides de magnésium, de zinc, de cadmium, de manganèse, de ferrosum, de nickel, de cobalt, de cuivre sont également isomorphes, ainsi que les sels hexacides de ferricum, d'aluminium, de chrome, de manganèse, etc. Les sels hydratés ne sont évidemment comparables que lorsqu'ils renferment le même nombre de molécules d'eau de cristallisation. Des corps qui, en apparence, ont rigoureusement la même constitution, ne sont pas nécessairement isomorphes; ils peuvent appartenir à un autre groupe de composés isomorphes ; ainsi les carbonates de la famille du magnésium cristallisent dans le système rhomboédrique, et ceux de la famille du strontium dans celui du prisme rhomboïdal droit. D'un autre côté, il n'est pas absolument nécessaire, pour que deux corps soient isomorphes, qu'ils renferment le même nombre d'atomes, car deux atomes d'un élément sont quelquefois isomorphes avec un atome d'un autre élément, ou un groupe moléculaire, par exemple l'ammonium, AzH^4, avec un atome élémentaire, par exemple le potassium.

Les angles correspondants des cristaux de corps isomorphes ne sont pas toujours rigoureusement égaux ; ils peuvent différer de un ou deux degrés, mais cet écart perd de son importance quand l'on considère que les cristaux d'un même composé peuvent présenter les mêmes différences.

L'isomorphisme des composés cristallisant dans un système différent du système cubique est un indice très-important de l'analogie de leur constitution. Les éléments appartenant à une même famille naturelle sont fréquemment isomorphes et donnent surtout un grand nombre de combinaisons analogues isomorphes. La plupart des métaux cristallisent dans le système régulier. Dans ce système, l'isomorphisme des corps qui ne présentent pas d'autres analogies frappantes perd beaucoup de son importance, parce que, comme cela a déjà été remarqué, il ne peut exister de différences d'angles dans des cristaux de même ordre. Mais, même dans les autres systèmes, il peut se rencontrer des corps de constitution différente, ayant cependant la même forme cristalline.

Par l'évaporation d'une solution renfermant deux sels non isomorphes, ces deux sels cristallisent isolément et peuvent aisément être distingués et triés; mais une solution de deux ou plusieurs sels isomorphes donne, d'habitude, des cristaux homogènes, renfermant les

Digitized by Google

sels isomorphes en proportion indéterminée. Une solution renfermant à la fois de l'alun de chrome et de l'alun ordinaire donne des octaèdres complets renfermant du chrome et de l'aluminium en proportion quelconque. La formule de ces sels mixtes doit s'écrire :

$$K^2(Al—Cr)(SO^4)^4.$$

Beaucoup de minéraux naturels présentent un semblable mélange ou une semblable substitution de corps isomorphes.

30. **Polymorphisme.**—Quelques substances peuvent cristalliser dans deux formes incompatibles, c'est-à-dire appartenant à des systèmes différents. Ces substances ont été appelées dimorphes. Laurent et surtout M. Pasteur ont remarqué que la forme des cristaux de corps dimorphes est presque toujours à la limite de deux systèmes cristallins. C'est ce que l'on remarque pour les deux formes du soufre, du spath calcaire, de l'anhydride arsénieux, de l'iodure de mercure, etc. Nous avons déjà vu que les cristaux d'une même substance peuvent présenter dans leurs angles des différences de 1 à 2 et même 3 degrés; un pareil écart est suffisant pour faire passer une forme d'un système à un autre lorsque cette forme se trouve dans le voisinage de la limite (Laurent appelait isomorphes les corps dans lesquels l'inclinaison et le rapport de longueur des axes sont presque les mêmes, lors même que ces corps appartiennent à des systèmes différents). Le dimorphisme peut quelquefois attirer l'attention sur des cas d'isomorphisme qui, sans cela, eussent été méconnus. Ainsi, les sels de potassium et de sodium sont presque tous isomorphes, mais l'azotate de potassium cristallise en prismes rhomboïdaux droits, et celui de sodium en rhomboèdres; mais il se trouve que chacun de ces sels peut cristalliser dans les deux systèmes et que par conséquent ils sont isomorphes. En réalité ces deux sels sont iso-dimorphes; seulement l'azotate de potassium affecte de préférence l'une des formes et l'azotate de sodium l'autre. On remarque un semblable iso-dimorphisme pour les carbonates de plomb et de calcium; la forme habituelle de l'un de ces carbonates est la forme exceptionnelle de l'autre : il en est encore de même pour les anhydrides antimonieux et arsénieux. Quelques corps, mais ils sont rares, sont trimorphes; tel est l'ahydride titanique. D'après Mitscherlich, les sulfate et séléniate de zinc sont iso-trimorphes.

31. **Allotropie.** — Certains corps, simples ou composés, peuvent se présenter sous divers états offrant des différences très-saillantes dans leurs propriétés chimiques et physiques; c'est ce que l'on appelle l'allotropie, et le dimorphisme n'en est qu'un cas particulier. Les trois

Digitized by Google

états allotropiques principaux que peut atfecter un corps solide sont l'état cristallin, l'état vitreux et l'état amorphe; à ces trois états sont subordonnées plusieurs autres modifications. Le phosphore nous offre l'exemple le plus frappant d'allotropie. Ce corps peut être obtenu cristallisé en octaèdres ou en rhomboèdres, mais il se présente le plus souvent en morceaux jaunâtres, transparents, flexibles et mous comme de la cire, d'une densité égale à 1,85, fusibles à 44°, inflammables à l'air à une basse température, et facilement solubles dans le sulfure de carbone. Mais lorsqu'on a chauffé ce phosphore pendant longtemps à l'abri de l'air, à la température de 240-250°, il se transforme en une masse brillante rouge, cassante, ayant une densité égale à 2,1, insoluble dans le sulfure de carbone et ne fondant qu'à la température de 250°, se transformant de nouveau, par la distillation, dans la modification première ou en s'enflammant à cette température, s'il a le contact de l'air; on connaît encore d'autres états allotropiques du phosphore. Quelques autres corps simples présentent des faits du même ordre; le carbone, par exemple, se présente sous trois états allotropiques différents : à l'état de diamant, de graphite ou de charbon. Le soufre cristallise dans deux formes incompatibles et peut en outre être obtenu à l'état mou ou à l'état d'une poudre amorphe. Comme exemples de corps composés présentant plusieurs états allotropiques, nous citerons le sulfure de mercure qui est noir ou rouge écarlate, le sulfure d'antimoine qui est noir ou orange. Le verre ordinaire lui-même, qui est le type des corps vitreux, peut être obtenu dans un état demi-cristallin, demi-transparent. En général, les changements d'états allotropiques sont amenés par des variations de température, et le passage d'un état à l'autre est accompagné d'une absorption ou d'un dégagement de chaleur. Jusqu'à présent on n'a pas pu constater nettement sous quelle modification allotropique un élément existe dans ses combinaisons. Cependant, tout récemment, M. Brodie a fait connaître certaines combinaisons du carbone qui renferment certainement cet élément à l'état de graphite.

32. **Isomérie.** — Les modifications allotropiques, y comprises celles qui résultent du dimorphisme, peuvent, en général, être transformées facilement les unes dans les autres. Mais l'on connaît aussi un grand nombre de composés, très-différents les uns des autres, offrant absolument la même composition centésimale et qui, dans la grande majorité des cas, ne peuvent être transformés les uns dans les autres. De semblables corps sont dits *isomères*.

La *polymérie* est une forme particulière de l'isomérie; elle se rencontre notamment dans certains hydrocabures.

Digitized by Google

Éthylène.	C^2H^4	= 2 vol.
Propylène.	C^3H^6	= 2 vol.
Butylène.	C^4H^8	= 2 vol.
Amylène.	C^5H^{10}	= 2 vol.
⋮	⋮	⋮
Cétylène.	$C^{16}H^{32}$	= 2 vol.

Le rapport de l'hydrogène au carbone est le même dans tous ces corps, mais les quantités de ces éléments contenues dans la molécule ou dans deux volumes de vapeur de chacun de ces composés, sont très-différentes. Ces quantités forment, en effet, une série régulière. Dans l'éthylène, nous ne pouvons pas opérer une substitution sur moins du quart de l'hydrogène qu'il renferme; dans l'amylène, au contraire, cette substitution peut porter sur un dixième; dans le cétylène, sur un trente-deuxième.

D'autres combinaisons sont dites *métamères :* le formiate d'éthyle et l'acétate de méthyle ont même composition centésimale, et renferment, sous le même volume de vapeur, le même nombre des mêmes atomes $C^3H^6O^2$; mais nous savons que ces deux corps sont très-différents par leur constitution intime : que l'un d'eux renferme un groupe formyle et un groupe éthyle, tandis que l'autre renferme les groupes acétyle et méthyle; que le premier peut être transformé en un autre dérivé formique et en un autre composé éthylique; que le second, au contraire, peut donner d'autres composés acétiques et méthyliques : c'est ce qu'expriment les formules rationnelles de ces composés :

$CH(C^2H^5)O^2$ Formiate d'éthyle.
$C^2H^3(CH^3)O^2$ Acétate de méthyle.

A ces deux corps, il faut encore ajouter l'acide propionique $C^3H^6O^2$, substance qui n'a pas de constitution dualistique, et dont le carbone n'est, par conséquent, pas contenu dans deux groupements différents.

Dans beaucoup de cas, nous ne pouvons que faire des hypothèses sur la nature d'une isomérie. Ainsi, la formule $C^7H^6O^2$ exprime à la fois une molécule d'aldéhyde salicylique et une molécule d'acide benzoïque, deux substances très-différentes l'une de l'autre, mais qui ne sont ni l'une ni l'autre des diamérones, et dans lesquelles tout le carbone appartient à un seul groupe moléculaire.

33. **Volume atomique.** — Le volume occupé par une substance est naturellement proportionnel à la quantité de substance, et inversement proportionnel à son poids spécifique. On connaîtra donc les volumes relatifs des atomes, c'est-à-dire des quantités des différents corps

Digitized by Google

simples exprimées par leur poids atomique, en divisant ces poids atomiques par leur poids spécifique.

$$\frac{\text{Poids atomique}}{\text{Poids spécifique}} = \text{Volume atomique.}$$

C'est ainsi que nous avons déjà reconnu que le volume atomique des gaz composés, ou plutôt leur volume moléculaire, est le double du volume atomique des gaz simples.

Pour la détermination du volume atomique des corps solides et liquides, on a coutume de rapporter les densités à celle de l'eau prise pour unité, et les poids atomiques à celui de l'oxygène = 100, parce que ce sont les unités qu'ont adoptées les chimistes qui se sont occupés de cette question, notamment M. H. Kopp. Le volume atomique est évidemment indépendant de l'unité de mesure adoptée, les chiffres seuls qui expriment ce volume en sont influencés, mais les rapports que ces chiffres expriment restent les mêmes. Jusqu'à présent il ne paraît pas exister de rapports simples entre les volumes atomiques des corps solides ou liquides.

On a cependant découvert quelques lois partielles sur les volumes atomiques. Les corps simples isomorphes ont souvent le même volume atomique. Ce volume est exprimé par le nombre 88 pour le fer, le manganèse, le cobalt, le nickel et le cuivre (celui du magnésium = 86). M. H. Kopp a fait voir que, dans certaines circonstances, le volume atomique des corps homologues augmente de 275 par chaque addition de CH^2, et que les volumes atomiques des corps métamères sont sensiblement égaux.

Le volume atomique d'un sel peut être regardé comme la somme des volumes atomiques du métal et du résidu acide. Comme le volume atomique du plomb = 228, celui de l'argent = 130, celui de l'azotate de plomb = 944, et celui de l'azotate d'argent = 488, on a :

(V. at. $Pb(AzO^5)^2$ = 944) — (V. at. Pb = 228) = 716 = 2(V. at. AzO^5 = 358)
(V. at. $AgAzO^5$ = 488) — (V. at. Ag = 130) = 358 = (V. at. AzO^5)

Si maintenant des volumes atomiques de l'azotate de strontium $Sr(AzO^5)^2$ = 932, et de l'azotate de baryum, $Ba(AzO^5)^2$ = 1002, nous retranchons le double volume atomique du résidu AzO^5 trouvé égal à 358, nous aurons

$$932 - 716 = \text{V. at. Sr.} = 216$$
$$1002 - 716 = \text{V. at. Ba.} = 286.$$

Si nous introduisons ces valeurs dans les volumes atomiques des

Digitized by Google

sels de strontium et de baryum, nous trouverons des nombres qui seront d'accord avec ceux donnés par l'expérience directe. Les volumes atomiques des corps simples calculés de cette manière, ont été nommés *volumes salins :* c'est le volume atomique qu'occupe le corps dans une combinaison, tandis que ceux qui sont déduits de l'observation faite sur les corps simples eux-mêmes sont les *volumes primitifs*. Ces deux volumes ne sont en désaccord que dans un petit nombre de cas.

La fixation du volume atomique dépend de la détermination du poids spécifique, et comme ce dernier varie avec la température et n'est pas le même pour les divers états allotropiques d'un corps, il s'en suit évidemment que le volume calculé n'est qu'approximatif.

On trouvera plus loin d'autres détails sur cette question, mais il était nécessaire d'expliquer qu'un volume atomique est l'espace occupé par des quantités des divers corps, proportionnelles à leurs poids atomiques.

34. **Chaleur atomique.** — Comme 1 litre d'eau bouillante indique exactement la même température que 1 hectolitre d'eau bouillante, on voit que la température d'un corps n'indique nullement la quantité de chaleur contenue dans ce corps. 1 kilogramme d'eau absorbe 23 fois autant de chaleur que 1 kilogramme de mercure pour éprouver une même augmentation de température.

On détermine cette quantité relative de chaleur, qu'on nomme *chaleur spécifique,* en observant la quantité de chaleur qu'abandonnent les différents corps lorsque leur température s'abaisse d'un certain nombre de degrés. Pour cela, on détermine le temps que mettent les corps, dans des circonstances identiques, pour se refroidir de la même quantité, ou bien on établit la quantité de glace qu'ils sont capables de fondre, ou enfin, l'élévation de température qu'ils peuvent communiquer à une masse d'eau déterminée. Comme terme de comparaison, comme unité, on a choisi la chaleur spécifique de l'eau qui dépasse celle de tous les corps solides ou liquides.

Si, au lieu de prendre pour point de départ des poids égaux des différents corps, on en prend des poids proportionnels à leur poids atomique, on détermine leur *chaleur atomique,* c'est-à-dire les quantités relatives de chaleur que les atomes des différents corps émettent ou absorbent, pour des variations déterminées de température.

Les chaleurs spécifiques des corps gazeux ne sont pas encore définitivement fixées. Pour les autres corps simples, la chaleur spécifique est inversement proportionnelle au poids atomique; en d'autres termes, le produit de ces deux quantités est constant. Cette constante (qui est la chaleur atomique, et qui dépend plus ou moins de l'état allotropique

Digitized by Google

du corps que l'on considère, et qui, en conséquence, varie de 6 à 6,6) est en moyenne égale à 6,3 : c'est un contrôle très-commode pour la détermination des poids atomiques. Cette loi, découverte par Dulong et Petit, et confirmée par les nombreuses recherches de M. Regnault, peut s'exprimer ainsi : Les atomes (représentés par les poids atomiques) de tous les corps simples exigent la même quantité de chaleur pour être portés à la même température. Les seules exceptions que supporte cette loi ont trait au carbone, qui, à l'état de diamant, a pour chaleur atomique le nombre 1,8, tandis que pour le noir de fumée elle est normale; au bore, dont la chaleur atomique est située entre 3 et 4, et au silicium, qui a pour chaleur atomique le nombre 4.

La chaleur spécifique des corps composés n'ayant pas la même constitution ne sont pas comparables, mais elles présentent certaines relations pour les corps de même ordre. Ces relations sont exprimées par une loi découverte par M. Regnault et qui peut s'énoncer ainsi : Pour tous les corps composés, présentant la même complication atomique et la même constitution chimique, la chaleur spécifique est en raison inverse du poids moléculaire. Le produit constant de ces deux valeurs est, pour les azotates monoatomiques = 24; pour les tritoxydes = 54, etc. (Neumann, Regnault, H. Kopp.)

[La chaleur atomique d'un corps composé, ou plutôt sa chaleur moléculaire, est égale à la somme des chaleurs atomiques de ses éléments constituants :

$$MC = acn + a'c'n + a''c''n'' + \ldots\ldots \text{ (*)}$$

On peut donc déduire la chaleur atomique d'un élément contenu dans un corps composé, si l'on connaît la chaleur moléculaire de ce dernier et la chaleur atomique des autres éléments constituants, par l'équation :

$$ac = \frac{MC - a'c'n' - a''c''n'' - \ldots}{n}$$

Pour les combinaisons des éléments qui obéissent à la loi de Dulong et Petit, la chaleur moléculaire est égale à autant de fois la chaleur atomique d'un élément (chaleur atomique qui est constante, sauf les trois exceptions citées) que le composé renferme d'atomes élémentaires, et si la chaleur atomique moyenne est 6,3, la chaleur moléculaire MC sera égale à n fois 6,3, ou bien $\frac{MC}{n}$ sera égale à 6,3, n étant le nombre

(*) M poids moléculaire, C chaleur spécifique de la combinaison; n, n' n''..... nombre des différents atomes élémentaires; a, a' a''.... leur poids atomique; c, c', c''.... leur chaleur spécifique.

Digitized by Google

d'atomes contenus dans la molécule du corps composé. Cette règle s'applique aux alliages en proportions définies, aux chlorures, bromures et iodures métalliques même les plus complexes, tels que les chloroplatinates PtK^2Cl^6, ou d'autres chlorures doubles, par exemple, ZnK^2Cl^4.

La règle est moins rigoureuse pour les sulfures; ici $\frac{MC}{n}$ est en général plus petit que 6. Pour les combinaisons oxygénées et pour les combinaisons carbonées, la différence est encore plus grande. La chaleur atomique de l'oxygène, calculée d'après la formule citée plus haut, est égale à 3,4, celle de l'hydrogène = 2, celle du carbone = 2. Ces irrégularités proviennent évidemment de ce que ces corps et deux ou trois autres ont réellement une chaleur atomique plus petite que celle qu'exige la loi de Dulong et Petit, car il est difficile d'admettre que ces corps ont, à l'état de liberté, une autre chaleur atomique que dans leurs combinaisons; ceci serait en contradiction avec les faits observés sur les corps dont la chaleur spécifique est le mieux établie.

En général, la chaleur moléculaire augmente avec la complication de la molécule; l'on observe même ce cas avec l'ammonium et le cyanogène, qui ont une chaleur moléculaire plus grande que celle des éléments, quoique jouant dans presque toutes les réactions le rôle de corps simples. Le potassium peut remplacer l'ammonium comme le silicium peut remplacer l'étain, quoique la chaleur atomique du potassium et du silicium soient moindres que celles de l'ammonium et de l'étain. On est amené à penser, par suite de ces irrégularités, que, de même que l'ammonium est un corps composé, l'étain pourrait bien ne pas être un élément, et qu'en général les métaux, ainsi que le chlore, le brome, l'iode, qui ont même chaleur atomique, sont d'une nature plus complexe que l'hydrogène et les autres éléments qui ont une chaleur atomique inférieure, que ce ne sont pas des corps simples, mais des corps composés ayant tous la même complication moléculaire. (H. Kopp.)

On ne s'est pas seulement servi de la chaleur atomique des corps simples pour contrôler leur poids atomique. M. Cannizzaro est parti de la chaleur moléculaire des chlorures pour vérifier les poids atomiques de la plupart des métaux. Pour donner une idée de la méthode qu'a suivie ce savant et de l'importance que peut avoir ce contrôle, nous choisirons un exemple. Quelques chimistes admettent le nombre 100, d'autres 200, pour le poids atomique du mercure. Dans le premier cas, le calomel est Hg^2Cl, et renferme 3 atomes; le sublimé est HgCl, et renferme 2 atomes; dans le second cas, le calomel devient HgCl, renfermant 2 atomes, et le sublimé $HgCl^2$, renfermant 3 atomes. Pour

Digitized by Google

distinguer entre ces deux poids atomiques, celui qui est le véritable, reportons-nous à l'équation $\frac{MC}{n} = 6,3$: la chaleur spécifique du calomel a été trouvée $= 0,05205$; sa chaleur moléculaire, dans les deux cas, est $0,05205 \times 235 = 12,25$. Si n, le nombre d'atomes, $= 2$, on a $\frac{12,25}{2} = 6,13$; si $n = 3$, ce nombre devient 4,08 et la formule HgCl, avec Hg $= 200$ est évidemment la vraie. La chaleur spécifique du sublimé a été trouvée égale à 0,0689; sa chaleur moléculaire, calculée d'après la formule $HgCl^2$(Hg $= 200$), est $0,0689 \times 271 = 18,66$; en divisant par 3 le nombre d'atomes contenu dans $HgCl^2$, on arrive encore au chiffre moyen 6,22, tandis que l'autre formule, HgCl (par Hg $= 100$) conduit au nombre 4,67; entre ces deux résultats il n'y a pas à hésiter. M. Wurtz représente le calomel par la formule Hg^2Cl^2 et le sublimé par $HgCl^2$(Hg $= 200$). Cette manière de formuler conduit aux mêmes résultats que les remarques de M. Cannizzaro.

Les corps simples, pris à l'état liquide ou gazeux, n'obéissent pas à la loi de Dulong et Petit. Les chaleurs atomiques des corps gazeux augmentent notablement avec la température, et elles sont plus élevées que celles des corps à l'état solide ou liquide. Les chaleurs atomiques trouvées directement pour les gaz s'écartent notablement de celle qui se déduit de leurs combinaisons solides(*).]

35. **Diffusion des liquides et des gaz et mélange des gaz.** — Certains liquides se mélangent facilement, ce qui n'a pas lieu pour d'autres. Tous les gaz et les vapeurs, au contraire, se mélangent intimement. Si, au-dessus d'une solution de sel marin on verse de l'eau colorée, celle-ci, plus légère, surnage la solution et s'en distingue nettement; l'on peut abandonner le vase à lui-même pendant plusieurs semaines sans que les deux couches se mélangent. En agissant avec précaution, on peut aussi verser un liquide plus dense dans un liquide moins dense, de manière que le premier vienne occuper le fond du vase, par exemple de l'eau dans de l'alcool, sans que ces liquides se mélangent en quantité considérable. Peu à peu cependant, et contrairement en apparence aux lois de la densité, le liquide le moins dense descend et le liquide le plus dense s'élève, et les deux finissent par se mélanger d'une manière homogène. Un mélange qui s'opère de cette façon porte le nom de diffusion.

Les gaz, comme les liquides, peuvent de même se traverser : lorsque, par exemple, on présente l'ouverture d'une éprouvette pleine

(*) Le passage que l'on vient de lire est emprunté à la traduction allemande du manuel de M. Odling, publiée par M. Oppenheim.

Digitized by Google

d'air à un tube d'où se dégage un courant d'acide carbonique, ce gaz, plus dense que l'air, descend au fond de l'éprouvette, et s'y accumule peu à peu de manière à expulser l'air et à remplir l'éprouvette; si l'on opère d'une manière inverse, en présentant l'éprouvette renversée à un tube d'où se dégage de l'hydrogène, gaz très-léger, celui-ci traverse l'air de l'éprouvette et la remplit bientôt complétement. Ce sont deux manières de recueillir les gaz en expulsant l'air, l'une par *descensum*, l'autre par *ascensum*, ou déplacement par descente et déplacement par ascension. Mais les gaz ont une tendance particulière à se mélanger ou à se *diffuser*, de sorte que si sur un vase rempli de gaz acide carbonique, on renverse un vase d'une ouverture égale rempli d'hydrogène, ce dernier, quoique beaucoup plus léger, ne surnagera pas longtemps l'acide carbonique; il se fera peu à peu un mélange des deux gaz jusqu'à ce que le mélange soit homogène dans les deux vases. Ce mélange ne se fait pas sans une dépense notable de force. Lorsqu'on dispose sur une cuve à mercure une cloche de verre remplie d'hydrogène, dont le haut est formé d'une plaque de gypse, la tendance que possède l'hydrogène à se mélanger avec l'air extérieur est si énergique que le gaz s'échappe par les pores de la plaque de gypse, et cette diffusion de l'hydrogène est si puissante que le mercure s'élève de 5 à 6 centimètres dans la cloche; en d'autres termes, cette force de diffusion de l'hydrogène égale un quinzième de la pression atmosphérique. (Graham.) On entrera plus loin dans des détails plus approfondis au sujet de la diffusion; notons cependant immédiatement que chaque gaz a un coefficient de diffusion qui lui est propre, et que ce coefficient est en raison inverse de la racine carrée de la densité de ce gaz; et, en second lieu, que la diffusion se fait toujours par un échange de gaz, en sorte que si un gaz A se diffuse dans un gaz B, ce dernier, par contre, se diffuse, quoique dans une proportion différente, dans le gaz A. Dans le tube terminé par une plaque de gypse, dont il a été question plus haut, l'hydrogène se diffuse de dedans en dehors, tandis que de l'air est diffusé en sens contraire, mais, ainsi que le montre l'ascension du mercure dans le tube, cette dernière diffusion est beaucoup moins abondante que la première (*).

(*) Les corps solides en dissolution ont également la propriété de se diffuser, c'est-à-dire de se mélanger peu à peu, et l'on nomme particulièrement diffusion la propriété que possèdent ces corps de passer à travers les membranes poreuses. A ce point de vue, les corps se partagent en deux classes, les uns, qui sont les corps cristallisables, et qui sont susceptibles de se diffuser ainsi; les autres, les corps amorphes ou n'ayant qu'une tendance peu marquée à cristalliser et qui ne traversent pas les membranes. M. Graham qui a fait une étude très-approfondie de ces phénomènes, nomme les premiers des ***cristalloïdes***, les seconds, des ***colloïdes;*** parmi ceux-ci nous citerons la gélatine, la dextrine, l'albumine, etc.; ainsi que la silice, l'alumine et

Digitized by Google

En présence de cette facilité que présentent les gaz à se mélanger, la méthode pour recueillir les gaz en déplaçant l'air d'une cloche cesse d'être applicable, hors quelques cas, et lorsqu'on fait usage de cette méthode, il faut que le dégagement gazeux soit rapide et que le tube de dégagement descende jusqu'au fond du vase ou s'élève jusqu'au haut de l'éprouvette, suivant que le gaz est plus ou moins lourd que l'air; il faut avoir soin, en outre, de couvrir l'ouverture du vase, pour enlever, autant que possible, la communication libre avec l'air extérieur.

35 *bis*. **Manière de recueillir les gaz.** — On n'a pas l'habitude de recueillir ainsi les gaz, on préfère les recueillir sur l'eau ou sur le mercure. On remplit d'eau le vase destiné à recevoir le gaz, puis on le renverse sur une cuve remplie d'eau et nommée cuve pneumatique, de manière que l'eau se maintienne dans le vase par la pression atmosphérique; le gaz arrive de l'appareil générateur par le tube de dégagement, dont l'extrémité plonge dans la cuve à eau, s'engageant sous le vase destiné à recevoir le gaz; celui-ci, en arrivant, s'élève en bulles dans le vase, en en déplaçant l'eau.

Quant aux gaz qui sont solubles dans l'eau, ou que l'eau décompose, on les recueille de la même manière sur une cuve à mercure. Souvent les gaz que l'on veut recueillir sont impurs; on les purifie en les faisant barboter dans des liquides qui absorbent ces impuretés ou en les faisant traverser des tubes renfermant des corps solides imprégnés d'un liquide approprié; ou bien on remplace le liquide par un corps solide jouissant de la même propriété. C'est ainsi que l'on prive un gaz de la vapeur d'eau qu'il peut contenir : on lui fait traverser un tube en U ou un flacon à deux tubulures contenant de l'acide sulfurique, ou bien on emploie de la pierre ponce imprégnée du même liquide; on remplace souvent l'acide sulfurique par d'autres corps avides d'eau, le chlorure de calcium, la chaux anhydre ou l'hydrate de potassium solide, etc.

plusieurs autres hydrates métalliques. On remarque que les corps cristalloïdes ont une énergie chimique bien plus marquée que les colloïdes. Ces deux classes de corps peuvent être séparés les uns des autres par diffusion, et cette opération porte le nom de ***dialyse***. Voici comment elle se pratique : on place la solution à dialyser dans un vase dont le fond est formé par une membrane poreuse (parchemin végétal) et l'on dispose ce vase, que l'on nomme le dialyseur, dans un autre vase rempli d'eau; les cristalloïdes traversent peu à peu la membrane tandis que les colloïdes demeurent en entier dans le dialyseur. C'est ainsi que l'on peut séparer le gomme et le sucre d'une manière presque complète. Une solution d'hydrate silicique dans de l'acide chlorhydrique, abandonne par dialyse tout son acide chlorhydrique, tandis que l'hydrate silicique pur reste en solution aqueuse. On peut de la même manière obtenir à l'état de dissolution dans l'eau des hydrates métalliques que l'on avait toujours re-

Digitized by Google

II. HYDROGÈNE.

SYMBOLE, H. — POIDS ATOMIQUE, 1. — DENSITÉ = 1. — VOLUME DE L'ATOME □

36. On a longtemps douté de la présence de l'hydrogène libre dans la nature. M. Bunsen a démontré sa présence dans les gaz des solfatares d'Islande, où il existe en proportions variables. Combiné à l'oxygène, l'hydrogène produit de l'eau (d'où son nom de ὕδωρ et γεννάω) et c'est à cet état qu'il se trouve très-répandu aussi bien dans la terre et dans l'air, que dans les grandes masses d'eau. Il se rencontre en outre à l'état de combinaison dans le gaz des marais, dans l'ammoniaque et dans l'hydrogène sulfuré; comme principe constituant d'un grand nombre de minéraux combustibles : houilles, succin, pétroles; comme principe des tissus et des productions du règne végétal et du règne animal. Enfin, il fait partie intégrante d'une foule de produits artificiels, comme l'acide sulfurique, l'hydrate de sodium, le sel ammoniac, l'alcool, le vinaigre, l'esprit de bois, etc. L'hydrogène fut découvert par Cavendish, en 1766.

37. L'hydrogène est mis en liberté de ses combinaisons par un grand nombre de réactions chimiques :

α. D'habitude on le prépare par l'action du zinc métallique sur l'acide sulfurique étendu :

$$\underset{\text{Acide sulfurique.}}{H^2SO^4} + Zn = \underset{\text{Sulfate de zinc.}}{ZnSO^4} + H^2$$

L'appareil consiste en un flacon à deux tubulures dont l'une est munie, par l'intermédiaire d'un bon bouchon, d'un tube à entonnoir et l'autre d'un tube de dégagement. On place dans le flacon du zinc grenaillé ou du zinc laminé, on remplit le flacon à moitié d'eau et l'on verse l'acide sulfurique par le tube à entonnoir, ou bien on verse directement sur le zinc de l'acide étendu de huit fois son volume d'eau. Il se produit immédiatement une effervescence et lorsque l'air contenu dans le vase a été expulsé, on peut recueillir le gaz sur la cuve à eau. Lorsque l'on veut avoir de l'hydrogène absolument pur, il ne suffit pas de prendre du zinc pur et de l'acide sulfurique aussi pur que possible, il faut encore faire passer le gaz à travers un flacon la-

gardés comme insolubles; tels sont les hydrates d'alumine et de peroxyde de fer. Les phénomènes de diffusion des corps solides à travers les membranes poreuses sont nommés ***phénomènes osmiques;*** ils jouent un grand rôle dans les phénomènes chimiques qui se passent dans les êtres organisés.

Digitized by Google

veur renfermant de la potasse pour retenir l'acide entraîné, puis par d'autres flacons laveurs renfermant, l'un une solution d'azotate d'argent pour retenir l'arsenic et le soufre que peut renfermer l'hydrogène, et l'autre de l'acide sulfurique concentré pour dessécher le gaz; cette dessiccation s'achève dans un tube en U rempli de chlorure de calcium; enfin, le gaz se recueille dans des cloches remplies de mercure.

Dans la pratique, on prépare toujours l'hydrogène en faisant ainsi agir le zinc ou le fer sur l'acide sulfurique ou sur l'acide chlorhydrique. Mais un grand nombre d'autres réactions, intéressantes au point de vue scientifique et théorique, permettent de préparer ce gaz ; ce sont:

β. Le passage de la vapeur d'eau dans un tube de porcelaine porté au rouge et contenant de la tournure de fer ou du charbon :

$$4H^2O + Fe^3 = Fe^3O^4 + 4H^2$$
$$H^2O + C \quad = CO \quad + H^2$$

γ. Décomposition de l'eau ou de l'alcool par le potassium ou par le sodium. Cette décomposition se fait en introduisant le métal sous une éprouvette renfermant de l'eau et renversée sur la cuve à mercure. Pour éviter les explosions il est bon d'entourer le métal dans une feuille de papier bien souple (*) :

$$2H^2O + Na^2 = \underbrace{2NaHO}_{\text{Hydrate de sodium.}} + H^2$$

$$\underbrace{2C^2H^6O}_{\text{Alcool.}} + K^2 = \underbrace{2C^2H^5KO}_{\text{Éthylate de potassium.}} + H^2$$

δ. Action, à chaud, du zinc ou du fer sur une solution concentrée d'hydrate de potassium ou de sodium, ou du zinc sur une solution d'ammoniaque :

$$\underbrace{2KHO}_{\text{Hydrate de potassium.}} + Zn = \underbrace{K^2ZnO^2}_{\text{Oxyde zinco-potassique.}} + H^2$$

ε. Action de l'hydrure de cuivre sur l'acide chlorhydrique :

$$CuH + HCl = \underbrace{CuCl}_{\text{Chlorure cuivreux.}} + H^2$$

(*) Cette explosion n'est guère à craindre si l'on a soin d'employer le métal bien propre et bien décapé; en l'entourant dans du papier, on risque d'introduire en même temps de l'air sous la cloche, ce qui occasionnerait un mélange détonant avec les premières bulles d'hydrogène.

Digitized by Google

ζ. Action d'un excès d'hydrate de potassium, de sodium ou de calcium sur le formiate ou l'oxalate de potassium, à chaud :

$$\underset{\text{Formiate.}}{CKHO^2} + KHO = \underset{\text{Carbonate.}}{CK^2O^5} + H^2$$

$$\underset{\text{Oxalate.}}{C^2K^2O^4} + 2KHO = 2CK^2O^5 + H^2$$

η. Traitement par la potasse de certaines substances organiques se transformant ainsi en acides :

$$\underset{\substack{\text{Aldéhyde}\\ \text{benzoïque.}}}{C^7H^6O} + KHO = \underset{\text{Benzoate.}}{C^7H^5KO^2} + H^2$$

θ. Électrolyse de l'eau, de l'acide sulfurique, de l'acide chlorhydrique, etc. :

$$H^2O = O + H^2$$

38. L'hydrogène, comme le plus léger de tous les corps, doit être de préférence choisi comme unité à laquelle on rapporte les densités des gaz. Un décigramme d'hydrogène occupe, dans les circonstances ordinaires de température et de pression, un volume de 1180 centimètres cubes; en d'autres termes, 1 litre de ce gaz pèse $0^{gr},085$ ($0,089$ à 0^{o} et sous une pression de 760^{mm}). Il est 14,4 fois plus léger que l'air atmosphérique et 9 fois plus léger que le gaz d'éclairage employé aujourd'hui, à cause de son bas prix, pour gonfler les ballons. Des bulles de savon remplies d'hydrogène s'élèvent rapidement dans l'air; l'on peut très-facilement transvaser ce gaz d'une éprouvette dans une autre remplie d'air, que l'on tient renversée, l'ouverture en bas, de manière à ce que l'hydrogène puisse s'y élever.

L'hydrogène est très-inflammable; on peut facilement y mettre le feu en lui présentant un fil métallique ou une baguette de verre portée au rouge. Lorsque l'on introduit une bougie dans une éprouvette d'hydrogène renversée, le gaz brûle tranquillement à l'ouverture de l'éprouvette, et la bougie qui a pénétré dans l'intérieur s'éteint; il n'y a combustion qu'à la surface de séparation de l'air et de l'hydrogène. Lorsqu'on mélange de l'hydrogène avec de l'air ou avec de l'oxygène et qu'on met le feu au mélange, la combustion a lieu tout d'un coup et avec une violente explosion. Celle-ci est la plus violente lorsque l'on a mélangé 2 volumes d'hydrogène avec 1 volume d'oxygène ou avec 5 volumes d'air.

L'hydrogène pur est incolore; il n'a ni odeur ni saveur et peut, mélangé à l'air, être respiré sans faire éprouver d'incommodité. L'eau, à la température ordinaire, en absorbe un peu moins de 2 pour 100 de son volume. Jusqu'à présent on n'a pas pu liquéfier le gaz hydrogène.

Digitized by Google

L'hydrogène libre a des affinités chimiques peu énergiques; les seuls corps simples avec lesquels il puisse se combiner directement à la température ordinaire sont le chlore et l'oxygène. De l'hydrogène mélangé à du chlore et exposé aux rayons solaires, ou aux radiations de la flamme bleue du sulfure de carbone, s'y combine avec explosion. A la lumière diffuse, ces deux gaz se combinent peu à peu, et dans l'obscurité il n'exercent aucune action l'un sur l'autre. L'hydrogène et l'oxygène ne se combinent pas directement, même sous l'influence des rayons solaires; il faut pour que cette combinaison ait lieu, faire intervenir de la mousse de platine, ou présenter au mélange un corps incandescent ou une flamme. L'influence du noir de platine ou de la mousse de platine sur la combinaison de différents gaz et sur divers autres phénomènes est ce que l'on appelle une influence catalytique; il en sera question plus loin.

[Si l'hydrogène libre a des affinités presque nulles, il n'en est pas de même de ce gaz au moment où il se sépare d'une combinaison, ou, comme on dit, quand il est à l'*état naissant;* il se combine alors directement à un grand nombre de corps composés; l'exemple le plus anciennement connu est la transformation de l'indigo bleu en indigo blanc:

$$2C^8H^5AzO + H^2 = C^{16}H^{12}Az^2O^2$$

Comme exemple de fixation directe de l'hydrogène nous citerons encore les exemples suivants:

$$\underset{\text{Oxyde d'éthylène.}}{C^2H^4O} + H^2 = \underset{\text{Alcool.}}{C^2H^6O}$$

$$\underset{\text{Acétone.}}{C^3H^6O} + H^2 = \underset{\text{Alcool pseudo-propylique.}}{C^3H^8O} \qquad \text{(Friedel.)}$$

L'hydrogène naissant n'agit pas toujours par fixation directe; le plus souvent il agit par réduction, en enlevant de l'oxygène; c'est ainsi que la nitrobenzine se transforme en aniline:

$$C^6H^5.AzO^2 + 3H^2 = C^6H^5.H^2Az + 2H^2O$$

Pour faire ainsi réagir l'hydrogène naissant, on dégage ce gaz en présence du corps que l'on veut hydrogéner, dissous dans l'eau ou dans l'alcool; les réactions généralement utilisées pour cet objet sont l'action des acides sulfurique ou chlorhydrique sur le zinc ou sur l'étain; l'action de la potasse sur l'étain, de l'acide acétique sur la limaille de fer, ou, enfin, par celle de l'eau sur l'amalgame de sodium; cette dernière a toujours lieu à froid, est la plus régulière, et par conséquent la plus fréquemment employée.

Digitized by Google

L'hydrogène pur réduit directement certaines solutions métalliques ; c'est ainsi qu'il déplace l'argent, à l'état métallique, de la solution aqueuse de son azotate ; il déplace de même le platine et le palladium, l'iridium n'est déplacé que si l'expérience a lieu sous une forte pression. Ces réductions ne sont jamais que très-partielles.] (Brunner.)

39. L'hydrogène agit, à la température rouge, sur la plupart des oxydes et chlorures métalliques ; par exemple sur l'oxyde de cuivre et sur le chlorure de nickel, en leur enlevant de l'oxygène ou du chlore. A l'état naissant, c'est un puissant agent de réduction ; ainsi, il réduit l'acide azotique à l'état d'ammoniaque et les corps nitrés à l'état d'amide, comme on vient de le voir :

$$\underset{\text{Ac. azotique.}}{HAzO^3} + H^8 = 3H^2O + \underset{\text{Ammoniaque.}}{H^3Az}$$

40. L'atome double, ou la molécule d'hydrogène, H^2, forme le terme extrême de la série des hydrocarbures homologues du gaz des marais, CH^4, et il a avec ceux-ci un grand nombre de caractères communs. Les colonnes suivantes donnent les formules de ces homologues et celles de leurs oxydes ou des alcools :

C^5H^{12}	Hydrure d'amyle.	$C^5H^{12}O$	Alcool amylique.
C^4H^{10}	Hydrure de butyle.	$C^4H^{10}O$	Alcool butylique.
C^3H^8	Hydrure de propyle.	C^3H^8O	Alcool propylique.
C^2H^6	Hydrure d'éthyle.	C^2H^6O	Alcool éthylique.
CH^4	Hydrure de méthyle.	CH^4O	Alcool méthylique.
H^2	Hydrure d'hydrogène (hydrogène libre).	H^2O	Alcool hydrique (eau).

On s'aperçoit nettement que l'hydrogène est le dernier terme de la série. On a déjà fait remarquer que l'acide formique, en perdant de l'anhydride carbonique, donne de l'hydrogène : $CH^2O^2 - CO^2 = H^2$. Les homologues de l'acide formique donnent, dans les mêmes circonstances, les homologues de l'hydrogène : ainsi l'acide acétique donne le gaz des marais ou hydrure de méthyle :

$$C^2H^4O^4 - CO^2 = CH^4.$$

41. L'hydrogène entre comme principe constituant dans un grand nombre de combinaisons acides, neutres ou alcalines, par exemple :

$NaHO$	Hydrate de sodium.	H^2SO^4	Acide sulfurique.
H^3Az	Ammoniaque.	$HAzO^3$	Acide azotique.
C^6H^7Az	Aniline.	$C^2H^2O^4$	Acide oxalique.
$C^{21}H^{22}Az^2O^2$	Strychnine.	$C^6H^3Az^3O^7$	Acide picrique.
C^2H^6O	Alcool.	C^2H^4	Gaz oléfiant.
$C^{10}H^{16}O$	Camphre.	$C^{10}H^8$	Naphtaline
AzH^4Cl	Sel ammoniac.	C^8H^5AzO	Indigo.

Digitized by Google

On a reconnu que l'hydrogène contenu dans ces combinaisons, et, dans le fait, dans presque toutes les combinaisons hydrogénées, peut être remplacé par d'autres éléments, notamment par les métaux électropositifs et par le chlore ou ses congénères. Nous ne pouvons ici que donner un aperçu général sur les circonstances dans lesquelles se fait ce remplacement; il en sera question, avec plus de détail, au chapitre traitant des *substitutions*. Dans la plupart des composés hydrogénés, on peut substituer directement à un ou plusieurs atomes d'hydrogène, quelquefois à tous, un nombre égal d'atomes de chlore, de brome ou d'iode, et il est à remarquer que, le plus souvent, le dérivé chloré a une analogie marquée avec la combinaison primitive, et cela est surtout vrai pour les combinaisons renfermant plus de deux éléments. C'est ainsi que l'acide acétique, $C^2H^4O^2$, par une action prolongée du chlore, se transforme en acide trichloracétique, $C^2HCl^3O^2$: ces deux acides sont cristallisables, déliquescents, solubles dans l'eau et dans l'alcool; ils ont la même capacité de saturation, donnent des sels et des éthers analogues, et ils se transforment l'un dans l'autre par l'action de l'hydrogène naissant ou du chlore.

Dans la majeure partie des combinaisons hydrogénées, l'hydrogène peut aussi être remplacé, en tout ou en partie, directement ou indirectement, par un nombre équivalent d'atomes métalliques, et il s'en suit, comme nous l'avons déjà fait remarquer, que ces composées devraient être envisagés comme des acides; mais nous rappellerons en même temps que nous bornons l'acception générale du mot acide aux composés hydrogénés qui, sous l'influence de l'hydrate de potassium, peuvent échanger de l'hydrogène contre du potassium, en produisant en même temps de l'eau :

$$H^2SO^4 + KHO = HKSO^4 + H^2O$$
$$H^2SO^4 + 2KHO = K^2SO^4 + 2H^2O$$

Tous ces corps, en outre, colorent le tournesol en rouge et font effervescence avec les carbonates (*voy.* § 16).

42. Nous classons les métaux et les demi-métaux d'après les rapports d'équivalence qu'ils présentent avec l'hydrogène pris pour type et pour unité.

α. Certains métaux peuvent, par double échange, remplacer l'hydrogène atome pour atome, en formant des protosels. C'est ainsi que l'acide chlorhydrique, HCl, devient chlorure de potassium, KCl. Les métaux lithium, sodium, potassium, cæsium, rubidium, et très-probablement l'argent, ne peuvent remplacer l'hydrogène que dans cette proportion.

Digitized by Google

β. Beaucoup de métaux remplacent l'hydrogène en échangeant un atome de métal contre deux atomes d'hydrogène pour former des bisels, comme lorsque 2 molécules d'acide chlorhydrique, par exemple, se transforment en chlorure platineux, $PtCl^2$. Cette tendance est surtout caractéristique du baryum, strontium, calcium, magnésium, zinc, cadmium, palladium, platine, cuivre, mercure et étain. Le mercure et le cuivre peuvent, en outre, former aussi des protosels; le platine, le palladium et l'étain, des tétrasels. Quand ces métaux remplacent deux atomes d'hydrogène, autrement dit, lorsqu'ils sont diatomiques, on place au-dessus de leur symbole, ou à droite, le signe ″, par exemple $Pt''Cl^2$ (§ 11).

γ. Quelques métaux se substituent, pour chaque atome, à 3 atomes d'hydrogène, pour former des combinaisons triatomiques, des trisels, comme lorsque, dans une molécule triple d'acide chlorhydrique, H^3Cl^6, H^3 est remplacée par Bi pour former le trichlorure de bismuth, $BiCl^3$. Ces métaux, ou demi-métaux, sont l'arsenic, l'antimoine, le bismuth et l'or; ce dernier peut, en outre, former des protosels. Il est souvent utile d'indiquer cette équivalence par trois virgules, comme dans $Bi'''Cl^3$.

δ. Quelques métaux, enfin, remplacent l'hydrogène dans le rapport de 2 atomes de métal à 6 atomes d'hydrogène, pour former des combinaisons hexatomiques, ou des hexasels. Ainsi, 6 molécules d'acide chlorhydrique donnent une molécule de chlorure ferrique, Fe^2Cl^6. Les métaux de cet ordre les plus importants sont l'aluminium, l'urane, le fer, le chrome, le manganèse, le nickel et le cobalt; ces deux derniers ne manifestent, du reste, cette tendance qu'à un faible degré. Les atomes simples de ces métaux, valant 2 atomes d'hydrogène, peuvent produire des bisels; l'aluminium seul fait exception; en effet, on ne connaît aucune combinaison dans laquelle ce métal remplace 2 atomes d'hydrogène.

On peut figurer la combinaison de 2 atomes réunis pour former 1 atome double d'une atomicité différente, par un symbole particulier, et l'hexatomicité de cet atome double par l'incide ^{VI} placé en haut ou à droite du symbole; ainsi Ffe^{VI}, All^{VI}, etc.

[Il existe différentes raisons pour maintenir à l'aluminium le poids atomique 27,4, correspondant à Al^2O^3, et non à AlO^3, quoique ce corps n'entre jamais dans une combinaison que par atome double : ces raisons sont sa chaleur atomique et ses analogies, telles qu'elles

(*) Les chimistes français représentent cet atome double et son atomicité par le symbole $(Fe^2)^{VI}$, $(Al^2)^{VI}$, $(Cr^2)^{VI}$, etc.

Digitized by Google

résultent de l'isomorphisme, etc., avec les métaux du groupe du fer. La densité de vapeur du chlorure d'aluminium, du chlorure ferrique, Al^2Cl^6, Fe^2Cl^6, etc., conduit à admettre la présence de l'atome double All ou (Al^2), Ffe ou (Fe^2) formant des combinaisons hexatomiques et non un atome simple formant des combinaisons triatomiques. Tandis que l'atome simple Fe″ peut remplacer 2 atomes d'hydrogène, ou est diatomique, comme dans le chlorure ferreux, $FeCl^2$, l'atome double n'est pas tétratomique, mais hexatomique. On a cherché à expliquer ce fait en admettant que le fer possède deux poids atomiques, mais il est difficile d'admettre une semblable interprétation qui, du reste, n'explique pas suffisamment le fait ci-dessus. Il est plus naturel d'envisager l'atome double de fer, d'aluminium, etc., de la manière suivante. Plusieurs atomes polyatomiques d'un même corps peuvent se combiner en saturant une partie de leur atomicité propre. L'exemple le plus frappant est celui du carbone qui se combine avec lui-même jusqu'à l'infini, mais, tandis que C est tétratomique, l'atome double C^2 ne vaut pas, 8 mais seulement 6 atomes d'hydrogène; l'atome triple n'en vaut pas 12, mais seulement 8. En général, un atome condensé C^n n'aura que l'équivalence $2n+2$. Ainsi, lorsque deux atomes de carbone se combinent, ils échangent au moins une unité d'affinité ou une atomicité, en sorte que pour chaque atome combiné, il reste 3 affinités libres. En appliquant ce raisonnement au fer, et en admettant que ce métal diatomique peut aussi être tétratomique, on comprendra qu'en se doublant l'atome tétratomique puisse devenir hexatomique, soit $(Fe^2)^{VI}Cl^6$.]

ε. Il a déjà été question de l'échange de 1 atome de métal contre 4 atomes d'hydrogène. L'échange contre 5 ou contre 6 atomes est plus rare. Le zinc, le platine et quelques autres métaux forment des combinaisons di- et tétratomiques, l'arsenic et l'antimoine peuvent donner, non-seulement des combinaisons triatomiques, mais aussi des combinaisons pentatomiques, par exemple Sb^VCl^5.

Il ressort donc de ces considérations que certains métaux possèdent deux valeurs de substitution; on est obligé de distinguer l'équivalence de ces métaux dans leurs combinaisons; ceci se fait symboliquement, par des accents placés en exposants, et en langage parlé en donnant des terminaisons particulières au nom du métal; la terminaison *osum* se rapporte à la valeur de substitution la plus faible, et la terminaison *icum* à la plus forte. Ainsi on dira chlorure de cuprosum, chlorure de cupricum, ou, pour abréger, chlorure *cuivreux* et chlorure *cuivrique;* sels de mercurosum, sels de mercuricum ou sels mercureux et sels mercuriques. Voici du reste les métaux qui sont de ce cas.

Digitized by Google

Cu′	Cuprosum	Cu″	Cupricum.
Hg′	Mercurosum . . .	Hg″	Mercuricum.
Au′	Aurosum.	Au‴	Auricum.
Tl′	Thallosum	Tl‴ ou $(Tl^2)^{VI}$	Thallicum.
Sn″	Stannosum. . . .	Sn^{IV}	Stannicum.
Pt″	Platinosum. . . .	Pt^{IV}	Platinicum.
Ti″	Titanosum. . . .	Ti^{IV}	Titanicum.
Cr″	Chromosum . . .	Ccr^{VI} ou $(Cr^2)^{VI}$	Chromicum.
Fe″	Ferrosum.	Ffe^{VI} ou $(Fe^2)^{VI}$	Ferricum.
Co″	Cobaltosum. . . .	Cco^{VI} ou $(Co^2)^{VI}$	Cobalticum.
Ni″	Nickelosum. . . .	Nni^{VI} ou $(Ni^2)^{VI}$	Nickelicum.
Mn″	Manganosum . . .	Mmn^{VI} ou $(Mn^2)^{VI}$	Manganicum.
U″	Uranosum	Uu^{VI} ou $(U^2)^{VI}$	Uranicum.
Sb‴	Antimoniosum . .	Sb^{V}	Antimonicum.

43. S'appuyant sur les nombreuses analogies que présente l'hydrogène avec les métaux, sur la facilité avec laquelle ceux-ci peuvent prendre sa place, enfin sur le peu de différences fondamentales qui existent entre les propriétés physiques de la vapeur de mercure et du gaz hydrogène, M. Dumas pense que s'il était possible de liquéfier l'hydrogène, comme on liquéfie la vapeur de mercure, il aurait, comme ce métal liquide, l'apparence métallique. Mais il ne faut pas oublier que l'hydrogène peut présenter un caractère électronégatif, qu'il peut être remplacé par du chlore, que ses analogies avec ce dernier corps sont tout aussi importantes et aussi nombreuses que ses relations basiques. L'hydrogène est en réalité un élément neutre ou intermédiaire, et si nous considérons les analogies qu'il présente avec ses homologues hydrocarbonés condensables, il ne nous est plus permis de supposer que l'hydrogène condensé a un aspect métallique.

44. De même que l'hydrogène peut être remplacé par des métaux et par des corps halogènes, il peut l'être, par double décomposition, par certains groupes moléculaires, les radicaux composés. Par exemple :

$$\underbrace{(C^7H^5O)Cl}_{\text{Chlorure de benzoïle.}} + AzH^3 = HCl + \underbrace{AzH^2(C^7H^5O)}_{\text{Benzamide.}}$$

Dans le chlorure d'éthylène $(C^2H^4)''Cl^2$ nous avons un groupe biéquivalent ; dans le chlorure de phosphoryle $(PO)'''Cl^3$, un groupe triéquivalent, susceptibles de prendre la place, l'un de deux, l'autre de trois atomes d'hydrogène, comme nous avons des métaux biéquivalents et triéquivalents (*voy.* §§ 23, 24 et 25).

45. **Résumé.** — En combinaison dans l'eau, l'hydrogène est très-abondamment répandu dans la nature. On prépare l'hydrogène libre de différentes manières, la plus usuelle consiste à faire agir un métal

Digitized by Google

oxydable sur un acide ou sur un corps jouant le rôle d'acide. C'est un gaz permanent, très-léger, inflammable, et formant avec l'oxygène et avec le chlore des mélanges détonants. Il se combine au chlore pour former l'acide chlorhydrique ; à l'oxygène, pour former l'eau ; à l'azote, pour produire l'ammoniaque, et il fait partie constituante d'une foule de combinaisons les plus variées. A la température rouge, ou à l'état naissant, il est un puissant agent de désoxydation et de déchloruration. Il forme le point de départ d'une série homologue d'hydrocarbures. Il est l'élément essentiel de tous les acides. Il peut être remplacé par du chlore ou par ses analogues, ainsi que par les métaux ou par certains groupes moléculaires. Un atome de métal peut remplacer un ou plusieurs atomes d'hydrogène.

Digitized by Google

CHAPITRE II

46. Éléments qui se combinent à l'hydrogène dans le rapport de un atome à un atome, ou, à l'état gazeux, dans le rapport de un volume à un volume, le volume, à l'état de gaz, représentant l'atome (§ 8 et § 33). Ces éléments sont le fluor, le chlore, le brome et l'iode, formant ce que l'on appelle les corps halogènes.

I. CHLORE.

Symbole Cl. — Poids atomique, 35,5. — Densité, 35,5. — Volume de l'atome □.

47. Le chlore est très-répandu dans la nature, où on le trouve surtout à l'état de chlorure de sodium qui porte le nom de sel gemme lorsqu'il se trouve en gisements dans le sein de la terre, et celui de sel marin lorsqu'il est dissous dans les eaux de la mer. Ces eaux renferment en outre d'autres chlorures, ceux de potassium, de calcium et de magnésium. Les chlorures de plomb, d'argent, de calcium, de mercure, entrent comme partie constituante dans plusieurs minéraux ; on rencontre en outre de l'acide chlorhydrique libre dans l'atmosphère de quelques contrées volcaniques.

Le chlore a été découvert en 1774 par Scheele; sa nature élémentaire n'a été établie qu'en 1810, par Davy.

48. α. On prépare d'habitude le chlore par l'action de l'acide chlorhydrique sur le peroxyde de manganèse, à une douce chaleur :

$$4HCl + MnO^2 = 2H^2O + MnCl^2 + Cl^2$$

Pour le purifier, on le lave à l'eau et on le dessèche à la manière ordinaire, en le faisant passer dans de l'acide sulfurique concentré. On le recueille généralement par déplacement d'air, ce qui est facile à

Digitized by Google

cause de la grande différence de densité qui existe entre ces gaz ; on ne peut pas le recueillir sur le mercure, parce que ce métal est rapidement attaqué, et on ne le recueille que difficilement sur l'eau, parce qu'il y est soluble. On peut pourtant tourner cette difficulté en employant un courant rapide de ce gaz et faisant arriver le tube de dégagement jusqu'au haut du vase dans lequel on le recueille, ou bien en se servant d'eau chaude, ou, mieux encore, d'une solution concentrée de sel marin qui ne dissout que fort peu de chlore. Au lieu de peroxyde de manganèse, on peut se servir de chromate de potassium, ou bien, mais sans aucun avantage, d'oxyde rouge ou d'oxyde puce de plomb, de chlorate de potassium, d'hypochlorite de calcium, d'acide azotique, etc. On emploie aussi fréquemment, au lieu d'acide chlorhydrique, un mélange d'acide sulfurique et de chlorure de sodium, mélange qui donne de l'acide chlorhydrique

$$2NaCl + MnO^2 + 2H^2SO^4 = Na^2SO^4 + MnSO^4 + 2H^2O + Cl^2.$$

Cet acide chlorhydrique agit alors sur le peroxyde de manganèse, au moment de sa formation.

6. On peut également obtenir du chlore par l'action de la chaleur seule sur certains chlorures, notamment les chlorures de palladium, de platine et d'or : $PtCl^4 = Pt + Cl^4$. Le pentachlorure d'antimoine $SbCl^5$ chauffé doucement, se dédouble en trichlorure $SbCl^3$ et chlore Cl^2 ; le trichlorure d'or $AuCl^3$ se dédouble de même en protochlorure AuCl, et en chlore Cl^2. Enfin le chlore est souvent mis en liberté par la décomposition de ses composés oxygénés.

49. Le gaz chlore a une couleur jaune verdâtre, d'où son nom (de χλωρός). Il ne peut être respiré que lorsqu'il est très-dilué ; il a une odeur très-irritante. C'est un des corps gazeux les plus denses ; à la température ordinaire, il est 35,5 fois plus lourd que l'hydrogène, et 2 1/2 fois plus lourd que l'air. A la température de 15°,5 et sous une pression de 4 atmosphères, il se condense en un liquide jaune, mobile, d'une densité égale à 1,33. On n'a pas réussi jusqu'à présent à le solidifier. L'eau dissout deux fois son volume de chlore à la température ordinaire ; sa solution aqueuse a la même couleur, l'odeur et les propriétés chimiques les plus importantes du chlore gazeux. A une basse température, l'eau dissout encore beaucoup plus de chlore, et, en opérant à 0°, on obtient une combinaison cristallisée d'eau et de chlore, dont la composition est exprimée par $Cl^2,10H^2O$. Lorsqu'on enferme cet hydrate dans un long tube scellé à la lampe, et qu'on le chauffe à 38°, il se décompose en donnant deux couches, dont la plus légère est de l'eau tenant du chlore en dissolution, et la plus dense du

Digitized by Google

chlore liquéfié. Si le tube est coudé, on peut facilement distiller cette couche en refroidissant, par un mélange réfrigérant, l'une des branches du tube. Le chlore, très-différent en cela de l'hydrogène, a des propriétés chimiques très-énergiques; il produit très-facilement des phénomènes de combinaisons ou de substitutions directes, et d'oxydations indirectes. Il n'est pas inflammable et ne se combine directement à l'oxygène dans aucune circonstance. Il se combine par contre directement, à la température ordinaire, avec tous les métaux et avec beaucoup de métalloïdes, par exemple, l'hydrogène, le phosphore, l'arsenic, et avec un grand nombre de corps composés, tels que l'anhydride sulfureux SO^2, le gaz oléfiant C^2H^4, la benzine C^6H^6, l'oxyde de carbone CO, etc. Sa combinaison avec le phosphore, l'arsenic, l'antimoine, l'étain, le cuivre, a lieu avec incandescence. A une température élevée, il se combine aussi directement au soufre, au sélénium, au bore et au silicium. On ne peut pas l'unir directement au carbone. Lorsqu'on plonge dans une atmosphère de chlore un corps combustible renfermant du carbone et de l'hydrogène, comme du bois, du papier, une bougie qu'on a allumée, la combustion continue pendant quelque temps, et elle se fait aux dépens de l'hydrogène qui forme des fumées d'acide chlorhydrique, tandis que du charbon est mis en liberté et se dépose sous forme de noir de fumée. Il n'est pas toujours nécessaire d'enflammer préalablement le corps que l'on veut faire brûler dans du chlore : ainsi du papier imprégné d'essence de térébenthine $C^{10}H^{16}$ s'y enflamme spontanément en donnant beaucoup d'acide chlorhydrique et de noir de fumée.

50. Le chlore a la propriété de déplacer le brome et l'iode de leurs combinaisons, en s'y substituant atome pour atome. L'iode libre donne avec l'amidon une coloration bleue intense, et lorsque l'on plonge du papier amidonné dans une solution d'iodure de potassium et qu'on le présente ensuite à du chlore, l'iode se trouve mis en liberté et colore aussitôt l'amidon

$$2KI + Cl^2 = 2KCl + I^2.$$

Le chlore déplace également l'hydrogène, par substitution équivalente. La moitié du chlore agissant prend la place d'une quantité équivalente d'hydrogène, tandis que l'autre moitié se combine avec l'hydrogène éliminé, pour produire de l'acide chlorhydrique :

$$\underbrace{C^{13}H^{18}O^7}_{\text{Salicine.}} + Cl^2 = \underbrace{C^{13}H^{17}ClO^7}_{\text{Chlorosalicine.}} + HCl$$

$$\underbrace{C^2H^4O^2}_{\substack{\text{Acide}\\ \text{acétique.}}} + Cl^6 = \underbrace{C^2HCl^3O^2}_{\substack{\text{Acide}\\ \text{trichloracétique.}}} + 3HCl$$

Digitized by Google

Le chlore qui se combine à l'hydrogène ou aux métaux, peut agir indirectement comme un oxydant énergique.

Lorsque, par exemple, on expose de l'eau de chlore à l'action des rayons solaires, elle se décompose de la manière suivante :

$$H^2O + Cl^2 = 2HCl + O$$

Cette décomposition de l'eau par le chlore a lieu aussi très-facilement à une température élevée ; si, dans un tube de porcelaine chauffé au rouge, on dirige un courant de vapeur d'eau mélangée de gaz chlore, il en sort de l'acide chlorhydrique et de l'oxygène que l'on peut recueillir à l'état de pureté en le lavant dans une solution de potasse.

Lorsque l'on fait passer un courant de chlore dans une solution d'hydrate de potassium tenant de l'hydrate ferrique en suspension, il se forme de l'acide ferrique et de l'acide chlorhydrique qui se combine avec l'alcali en présence :

$$\underbrace{2H^2O + Ffe^{VI}H^6O^6}_{\text{Hydrate de ferricum.}} + Cl^6 = \underbrace{2H^2FeO^4}_{\text{Acide ferrique.}} + 6HCl$$

[Si au lieu d'hydrate ferrique on emploie de l'hydrate cobaltique, la réaction a également lieu, seulement l'acide cobaltique étant instable, il se décompose à mesure qu'il se forme et de l'oxygène est alors mis en liberté ; cette action se continue aussi longtemps qu'il y a de l'alcali libre dans la liqueur.]

Le chlore détruit la plupart des matières colorantes organiques; cette action décolorante est généralement accompagnée d'une oxydation ou d'une substitution.

$$\underbrace{C^8H^5AzO}_{\text{Indigo,}} + H^2O + Cl^4 = \underbrace{C^8H^4ClAzO^2}_{\text{Chlorisatine.}} + 3HCl$$

Le chlore détruit également les odeurs et les miasmes, c'est un désinfectant ; ici encore il agit en enlevant de l'hydrogène avec ou sans oxydation ou substitution.

Acide chlorhydrique.

SYMBOLE, HCl ; POIDS MOLÉCULAIRE, 36,5 ; DENSITÉ, 18,25 ; VOLUME MOLÉCULAIRE [ ][ ].

51. Le gaz acide chlorhydrique est la seule combinaison connue de chlore et d'hydrogène. Depuis très-longtemps, on a fait usage de sa solution aqueuse désignée successivement par les noms d'*esprit de sel, acide du sel, acide marin, acide muriatique, acide hydrochlorique*

Digitized by Google

et enfin *acide chlorhydrique*. Ce fut Priestley qui découvrit l'acide chlorhydrique gazeux, en 1772.

52. α. On prépare généralement l'acide chlorhydrique par l'action de l'acide sulfurique concentré sur le chlorure de sodium fondu. Il se produit d'abord une très-vive effervescence ; mais on est plus tard obligé de faire intervenir une douce chaleur pour achever la réaction. Le gaz se recueille sur le mercure, car il est extrêmement soluble dans l'eau :

$$H^2SO^4 + NaCl = \underset{\text{Sulfate acide de sodium.}}{NaHSO^4} + HCl$$

β. L'acide chlorhydrique peut aussi être obtenu par combinaison directe de ses éléments. On remplit de chlore sec et d'hydrogène sec, recueillis par déplacement d'air, deux flacons de même capacité et s'adaptant exactement l'un sur l'autre, le col de l'un étant rodé pour entrer exactement dans le col du second ; on dispose les deux flacons de manière à ce que celui qui est plein de chlore occupe la partie supérieure de l'appareil, qu'on expose pendant quelque temps à la lumière diffuse ; la combinaison se fait peu à peu, et lorsque la couleur du chlore a presque entièrement disparu, on achève la combinaison par une exposition de quelques minutes aux rayons directs du soleil. On peut alors séparer les flacons sous le mercure, et l'on s'aperçoit que chacun d'eux est rempli de gaz acide chlorhydrique et qu'à l'ouverture il ne sort pas de gaz et qu'il ne rentre pas de mercure, ce qui prouve que la combinaison formée occupe exactement le même volume et possède la même tension que la somme des gaz composants. Si maintenant l'on introduit dans l'un des flacons de l'eau colorée par du tournesol, on voit le gaz s'absorber subitement et complétement, en même temps que le tournesol rougit. S'il restait du chlore, le tournesol serait décoloré ; s'il restait de l'hydrogène, l'absorption ne serait pas complète, et le gaz non absorbé pourrait être enflammé. Si, dans cette expérience, on avait employé un excès de l'un ou l'autre de ces gaz, cet excès ne serait pas entré en combinaison et se retrouverait facilement avec ses caractères, après l'expérience.

[Lorsqu'on expose immédiatement aux rayons solaires un flacon renfermant un mélange à volumes égaux de chlore et d'hydrogène, la combinaison se fait avec explosion et le vase vole en éclats. On peut remplacer la lumière solaire par la flamme bleue du sulfure de carbone dont les rayons sont concentrés sur le flacon à l'aide d'un miroir concave.]

γ. L'acide chlorhydrique prend également naissance par l'action de

Digitized by Google

l'eau sur certains chlorures. Ainsi, les deux chlorures du phosphore sont immédiatement et complétement décomposés au contact d'un excès d'eau :

$$\underbrace{PCl^3}_{\text{Trichlorure.}} + 3H^2O = \underbrace{H^3PO^3}_{\substack{\text{Acide}\\ \text{phosphoreux.}}} + 3HCl$$

$$\underbrace{PCl^5}_{\text{Pentachlorure.}} + 4H^2O = \underbrace{H^3PO^4}_{\substack{\text{Acide}\\ \text{phosphorique.}}} + 5HCl$$

Les deux chlorures d'antimoine sont également décomposés par l'eau, mais moins brusquement. Le chlorure de bismuth exige une action prolongée de l'eau en excès pour se décomposer totalement ; mais à l'ébullition elle se fait plus rapidement. Le chlorure stannique n'est décomposé qu'incomplétement, même à l'ébullition ; les chlorures d'aluminium, de magnésium, etc., sont décomposés en grande partie par l'action de la vapeur d'eau au rouge :

$$(Al^2)^{VI}Cl^6 + 3H^2O = (Al^2)O^3 + 6HCl$$
$$MgCl^2 + H^2O = MgO + 2HCl$$

Enfin, il se forme de l'acide chlorhydrique par l'action des chlorures de phosphore et d'antimoine sur la plupart des combinaisons renfermant de l'hydrogène et de l'oxygène au nombre de leurs éléments.

δ. Nous avons vu qu'il y a toujours production d'acide chlorhydrique lorsque le chlore agit directement sur les combinaisons hydrogénées. L'action du chlore sur l'hydrogène sulfuré est intéressante, en ce sens qu'elle sert de type au mode de formation des acides bromhydrique et iodhydrique : $H^2S + Cl^2 = 2HCl + S$. Cette réaction est, comme on le voit immédiatement, analogue à celle qui résulte de la décomposition de la solution aqueuse de chlore citée plus haut. L'acide chlorhydrique peut aussi prendre naissance par l'action de l'hydrogène sur certains chlorures : ainsi, lorsqu'on calcine du chlorure de nickel dans un courant d'hydrogène :

$$NiCl^2 + H^2 = 2HCl + Ni$$

53. L'acide chlorhydrique est un gaz incolore, d'une odeur très-irritante et d'une saveur extrêmement acide. Il forme à l'air d'épaisses fumées, résultant de sa combinaison avec l'humidité atmosphérique et de la condensation qui en résulte. Ces fumées ne se produisent pas dans un air sec. Il est extraordinairement soluble dans l'eau : lorsqu'on ouvre sous l'eau un flacon rempli de gaz acide chlorhydrique sec, tout le gaz est subitement absorbé et il arrive fréquem-

Digitized by Google

ment que l'absorption du liquide est si brusque qu'elle occasionne la rupture du flacon. A la température ordinaire, 15°, l'eau dissout 458 fois son volume de gaz chlorhydrique. A la température de 10° et sous une pression de 40 atmosphères, le gaz acide chlorhydrique se condense en un liquide incolore, d'une densité égale à 1,27 ; on n'est pas parvenu à le solidifier. L'acide chlorhydrique n'est pas combustible, et il éteint les corps en combustion. Mais lorsqu'on introduit, fixé à un fil de fer, un fragment de potassium dans une cloche courbe remplie de ce gaz, sur le mercure, et qu'on chauffe le tube, le potassium s'enflamme, se combine au chlore et met l'hydrogène en liberté. Celui-ci occupe alors, après le refroidissement, exactement la moitié du volume du gaz primitif :

$$2HCl + K^2 = 2KCl + H^2.$$

54. On prépare la solution d'acide chlorhydrique en décomposant le chlorure de sodium par de l'acide sulfurique étendu des deux tiers de son volume d'eau. On fait le mélange dans une cornue ou dans un ballon, et l'on chauffe doucement en faisant absorber le gaz par de l'eau distillée contenue dans un flacon ou dans une série de flacons de Woulfe. L'eau augmente notablement de volume et sa densité peut alors atteindre 1,21. Dans ce cas, la solution renferme une molécule d'acide HCl pour 3 molécules d'eau $3H^2O$. Généralement, elle n'a qu'une densité de 1,162 et renferme alors $4H^2O$ pour une molécule HCl. L'acide chlorhydrique du commerce est produit en grand par la décomposition, dans de grandes cornues cylindriques en fonte ou en grès, de 2 parties de chlorure de sodium par 1 partie d'acide sulfurique anglais H^2SO^4 ou par une quantité équivalente d'acide étendu; on fait passer le gaz par une série de flacons de Woulfe en grès ; on est obligé, pour achever la réaction, d'employer une température assez élevée ; la réaction est alors :

$$H^2SO^4 + 2NaCl = Na^2SO^4 + 2HCl.$$

On peut purifier l'acide chlorhydrique du commerce par distillation : cet acide est généralement souillé par la présence d'acide sulfureux, d'acide arsénieux, d'oxyde de fer, de chlorure d'étain, quelquefois de chlore. La solution d'acide chlorhydrique pure est incolore, ou légèrement jaunâtre lorsqu'elle est vue en grande masse; cette coloration est due à la présence soit de traces de chlore, soit de matières organiques ; tandis que la coloration très-marquée de l'acide commercial est due à la présence de chlorure ferrique. Cette solution fume à l'air lorsqu'elle est concentrée. Par l'ébullition, elle perd du gaz acide chlorhy-

Digitized by Google

drique jusqu'à ce que la température ait dépassé 100°. Il distille alors un acide ayant 1,1 de densité et renfermant une molécule d'acide chlorhydrique pour huit molécules d'eau ; la solution d'acide chlorhydrique a une réaction acide très-énergique, elle rougit le tournesol, a une saveur très-acide, fait effervescence avec les carbonates et dissout un grand nombre de métaux, avec dégagement d'hydrogène. Elle ne détruit pas les matières colorantes, et ne dissout pas les feuilles d'or.

[L'acide chlorhydrique, comme on le voit, paraît former avec l'eau de vraies combinaisons dont l'une a un point d'ébullition constant, sous une même pression. On peut en admettre quatre :

$HCl + 3H^2O$ solution au maximum de saturation ; densité = 1,21
$HCl + 4H^2O$ obtenue en faisant bouillir jusqu'à 100° l'acide précédent ; densité = 1,162
$HCl + 6H^2O$ obtenue en abondonnant le premier à l'air humide ; densité = 1,11
$HCl + 8H^2O$ passant à la distillation à 110° ; densité = 1,10

Mais lorsqu'on fait varier la pression, l'acide qui passe à une température constante, n'a pas la même composition, il renferme moins d'acide réel. On n'a donc pas à faire ici à une combinaison chimique dans le sens ordinaire de ce mot (Roscoe et Dittmar).]

L'acide chlorhydrique est le type d'un grand nombre d'autres combinaisons dont la description trouvera plus loin sa place ; tels sont les acides fluorhydrique, bromhydrique, iodhydrique, dans lesquels le chlore est remplacé par ses congénères, et les chlorures métalliques dans lesquels l'hydrogène est remplacé par un métal.

Chlorures.

55. Ces combinaisons peuvent être envisagées comme des dérivés de une ou plusieurs molécules d'acide chlorhydrique dans lesquelles l'hydrogène est remplacé par des métaux ou des métalloïdes.

α. Chlorures formés par un atome de chlore, d'après le type simple HCl. Protochlorures. — Tous les métaux monoatomiques, c'est-à-dire qui peuvent déplacer l'hydrogène atome par atome forment des protochlorures ; tels sont le lithium, le sodium. le potassium, le césium, le rubidium, le thallium, l'argent ; ainsi que le cuivre (cuprosum), le mercure (mercurosum) et l'or, par exemple le chlorure de cuprosum ou chlorure cuivreux $Cu'Cl$ (ou Cu'^2Cl^2 ; Wurtz), etc. On supprime généralement la préfixe proto, sauf pour les métaux qui comme le cuivre peuvent aussi former des bichlorures, ou qui, comme l'or, peuvent former un trichlorure (*).

(*) Dans la nomenclature allemande, on désigne généralement les chlorures les moins

Digitized by Google

Le chlorure d'argent est tout à fait insoluble dans l'eau ; les autres protochlorures sont plus ou moins solubles. Le protochlorure d'or se décompose complétement par la calcination ; le protochlorure de cuivre, en partie. Les autres sont fusibles et décomposables par un courant électrique lorsqu'ils sont fondus. Ils sont plus ou moins volatils sans décomposition.

β. Chlorures a deux atomes de chlore, formés d'après le type acide chlorhydrique double H^2Cl^2. Bichlorures. — Ces chlorures dérivent d'une double molécule d'acide chlorhydrique, par substitution de un atome biéquivalent de métal à deux atomes d'hydrogène. Ces chlorures ont été envisagés comme des protochlorures aussi longtemps que le poids atomique de ces métaux était pris pour la moitié de ce qu'il est en réalité. On supprime généralement la préfixe *bi*, lorsque le métal ne forme qu'un seul chlorure.

H^2Cl^2	Acide chlorhydrique.	$Sn''Cl^2$	Bichlorure d'étain.
$Ca''Cl^2$	Bichlorure de calcium.	$Ti''Cl^2$	— de titane.
$Sr''Cl^2$	— de strontium.	$Pd''Cl^2$	— de palladium.
$Ba''Cl^2$	— de baryum.	$Pt''Cl^2$	— de platine.
$Mg''Cl^2$	— de magnésium.	$Fe''Cl^2$	— de fer.
$Zn''Cl^2$	— de zinc.	$Co''Cl^2$	— de cobalt.
$Cd''Cl^2$	— de cadmium.	$Ni''Cl^2$	— de nickel.
$Cu''Cl^2$	— de cuivre.	$Mn''Cl^2$	— de manganèse.
$Hg''Cl^2$	— de mercure.	$Cr''Cl^2$	— de chrome.
$Te''Cl^2$	— de tellure.		

γ. Chlorures du type H^3Cl^3. Trichlorures.

H^3Cl^3	Acide chlorhydrique.	$Bi'''Cl^3$	Trichlorure de bismuth.
$P'''Cl^3$	Trichlorure de phosphore.	$Tl'''Cl^3$	— de thallium.
$As'''Cl^3$	— d'arsenic.	$Au'''Cl^3$	— d'or.
$Sb'''Cl^3$	— d'antimoine.		

Le trichlorure d'or se transforme par une chaleur modérée en protochlorure, et par une chaleur plus forte, il se décompose entièrement ; le trichlorure de thallium se réduit à une chaleur modérée à l'état de chlorure intermédiaire Tl^4Cl^6, et par une chaleur plus forte, en protochlorure indécomposable. Les autres trichlorures sont volatils sans décomposition. Ceux d'antimoine et de bismuth sont très-fusibles, les autres sont liquides à la température ordinaire. Les trichlorures volatils sont décomposés par l'eau et présentent entre eux une grande analogie.

chlorés par le mot *chlorures*, et les plus chlorés par *chlorides*. Cette dénomination, qui n'est pas reçue dans la terminologie française, est très-avantageuse.

Digitized by Google

δ. Chlorures du type H^4Cl^4. Tétrachlorures.

H^4Cl^4	Acide chlorhydrique.	$W^{IV}Cl^4$	Tétrachlorure de tungstène.
$Pd^{IV}Cl^4$	Tétrachlorure de palladium.	$Ti^{IV}Cl^4$	— de titane.
$Pt^{IV}Cl^4$	— de platine.	$Sn^{IV}Cl^4$	— d'étain.
$Mo^{IV}Cl^4$	— de molybdène.	$Si^{IV}Cl^4$	— de silicium.
$Va^{IV}Cl^4$	— de vanadium.	$C^{IV}Cl^4$	— de carbone.

Ces quatre derniers sont liquides et volatils. Leur densité de vapeur est exactement la moitié de leur poids moléculaire, ou, en d'autres termes, leur molécule occupe deux volumes de vapeur, suivant la règle générale (§ 9). A la plupart des tétrachlorures, ou même à tous, correspond un bichlorure, et leurs allures générales montrent que deux des atomes de chlore qu'ils contiennent sont retenus avec beaucoup moins d'énergie que les deux autres.

δ. Chlorures dérivés du type H^5Cl^5. Pentachlorures. — Ce groupe est représenté par les pentachlorures de phosphore et d'antimoine, P^VCl^5, Sb^VCl^5 ; ils sont tous deux volatils, le second en se décomposant partiellement. A chaque pentachlorure correspond un trichlorure, et deux de leurs atomes de chlore sont moins fortement retenus que les deux autres. L'eau en excès les décompose complétement ; en quantité insuffisante, elle les transforme en oxychlorures ou chloraldéhydes (§ 22), combinaisons dans lesquelles deux atomes de chlore sont remplacés par un atome biéquivalent d'oxygène.

$$PCl^5 + H^2O = (PO)'''Cl^3 + 2HCl.$$

ζ. Chlorures du type H^6Cl^6. Hexachlorures. — Ces chlorures étaient désignés autrefois sous le nom de sesquichlorures (M^2Cl^3), dérivant d'une molécule triple d'acide chlorhydrique H^3Cl^3.

$All^{VI}Cl^6$	Hexachlorure	d'aluminium.
$Cee^{VI}Cl^6$	—	de cérium.
$Ccr^{VI}Cl^6$	—	de chrome.
$Ffe^{VI}Cl^6$	—	de fer.
$Mmn^{VI}Cl^6$	—	de manganèse.

Les hexachlorures de cérium et de manganèse ne sont connus qu'en combinaison avec l'eau ; les trois autres sont solides et volatils. Tous les hydrates de ces hexachlorures se décomposent en partie par la chaleur. Le tungstène et le molybdène paraissent former de véritables hexachlorures WCl^6 et $MoCl^6$. (Pour la densité de vapeur des hexachlorures, *voy.* § 42.)

56. On prépare en général les chlorures par une des méthodes suivantes.

Digitized by Google

α. Par l'action du gaz chlore sur le métal. Cette méthode est très-souvent employée pour la préparation de chlorures anhydres, comme le pentachlorure d'antimoine ou le bichlorure de cuivre. Les chlorures d'or et de platine s'obtiennent par l'action du chlore naissant qui se forme par l'action de l'acide azotique sur l'acide chlorhydrique. D'autres fois c'est, au contraire, le métal que l'on emploie à l'état naissant; par exemple lorsque l'on prépare le chlorure de titane, en faisant passer un courant de chlore sur un mélange, chauffé au rouge, de charbon et d'anhydride titanique.

β. Le chlore agit sur les oxydes métalliques en en déplaçant de l'oxygène et en se combinant au métal. Cette réaction se fait tantôt à froid, comme avec l'oxyde d'argent, tantôt au rouge, comme avec les oxydes des métaux alcalins et alcalino-terreux. Les hydrates et carbonates de ces métaux, dissous ou en suspension dans de l'eau chaude, donnent naissance à la fois à du chlorure et à du chlorate, lorsqu'on les traite par du chlore (*voy.* § 57).

γ. On peut préparer beaucoup de chlorures par l'action de l'acide chlorhydrique sur les métaux correspondants; le zinc, le cadmium, le fer, le nickel, le cobalt, l'étain, se dissolvent facilement dans l'acide chlorhydrique, avec dégagement d'hydrogène; le cuivre ne se dissout que dans un acide très-concentré et bouillant, tandis que l'argent, le platine, le palladium, le mercure et l'or ne s'y dissolvent pas du tout. Quelquefois on substitue le métal non à l'hydrogène, mais à un autre métal. Ainsi l'on prépare souvent le chlorure d'étain, par l'action à une haute température, de l'étain métallique sur le bichlorure de mercure :

$$HgCl^2 + Sn = SnCl^2 + Hg.$$

δ. Enfin, nous pouvons aussi obtenir les chlorures en dissolvant les oxydes, hydrates ou carbonates dans l'acide chlorhydrique, c'est ainsi que l'on prépare généralement le chlorure cuivrique hydraté et le chlorure ferrique :

$$CuO + 2HCl = H^2O + CuCl^2; \quad FfeH^6O^6 + 6HCl = 6H^2O + FfeCl^6.$$

Lorsque l'on emploie un peroxyde, cette action est accompagnée, comme nous l'avons vu, d'un dégagement de chlore :

$$PbO^2 + 4HCl = PbCl^2 + 2H^2O + Cl^2.$$

L'acide chlorhydrique, et tous les chlorures métalliques chauffés avec de l'acide sulfurique et un peroxyde, dégagent aussi du chlore,

Digitized by Google

facilement reconnaissable à sa couleur et à son odeur, à ses propriétés décolorantes et à sa réaction sur l'iodure de potassium en présence de l'amidon.

ε. Les chlorures d'argent et de plomb, ainsi que les protochlorures de thallium et de mercure s'obtiennent facilement, à cause de leur insolubilité, par double décomposition entre un sel soluble de ces métaux et l'acide chlorhydrique ou un chlorure soluble :

$$NaCl + HgAzO^3 = HgCl + NaAzO^3;$$
$$FeCl^3 + 2AgAzO^3 = 2AgCl + Fe(AzO^3)^2;$$
$$FfeCl^6 + 6AgAzO^3 = 6AgCl + Ffe(AzO^3)^6.$$

Le chlore libre, l'acide chlorhydrique et tous les chlorures solubles donnent avec l'azotate d'argent un précipité blanc, soluble dans l'ammoniaque, insoluble dans l'acide azotique bouillant. Le chlore libre existant dans une liqueur n'est précipité qu'à moitié par l'azotate d'argent, l'autre moitié se transformant en acide hypochloreux.

Tous les chlorures métalliques, sauf les chlorures alcalins et alcalino-terreux, sont décomposés par l'hydrogène, au rouge, avec production d'acide chlorhydrique. On peut ainsi obtenir le fer métallique en beaux cristaux cubiques : $FeCl^3 + H^2 = Fe + 2HCl$. Plusieurs chlorures sont décomposés au rouge par l'oxygène. Les chlorures des métaux électropositifs, y compris l'acide chlorhydrique, se combinent fréquemment avec les chlorures moins électropositifs pour former des sels doubles cristallisables, bien définis, comme le chlorure double de potassium et de mercure, 2KCl, HgCl.

Composés oxygénés du chlore.

57. Les acides oxygénés formés par le chlore, et les sels de potassium formés par ces acides, sont les suivants :

HCl	Acide chlorhydrique.	KCl	Chlorure de potassium.
$HClO$	Acide hypochloreux.	$KClO$	Hypochlorite de potassium.
$HClO^2$	Acide chloreux.	$KClO^2$	Chlorite de potassium.
$HClO^3$	Acide chlorique.	$KClO^3$	Chlorate de potassium.
$HClO^4$	Acide perchlorique.	$KClO^4$	Perchlorate de potassium.

Les sels de potassium peuvent tous être obtenus par l'action de l'hydrate de potassium sur les acides correspondants ; inversement, ceux-ci peuvent être préparés par l'action de l'acide sulfurique ou hydrofluosilicique sur les sels de potassium. Ces acides et leurs sels peuvent être transformés les uns dans les autres par les réactions suivantes :

Digitized by Google

α. L'acide hypochloreux peut s'obtenir par l'action du permanganate de potassium sur l'acide chlorhydrique ; et, inversement l'acide hypochloreux peut, par l'action réductrice du sulfite de sodium, reproduire l'acide chlorhydrique. (Odling.)

β. La solution d'acide hypochloreux HClO se décompose spontanément, surtout si l'on élève la température, en acide chlorique, eau, chlore et oxygène. La solution des hypochlorites alcalins donne également, par une ébullition prolongée, du chlorate et du chlorure :

$$3KClO = KClO^3 + 2KCl,$$

γ L'acide chlorique $HClO^3$ peut céder de l'oxygène à l'acide azoteux, et donner de l'acide chloreux $HClO^2$; et inversement, l'acide chloreux donne de l'acide chlorique, et d'autres produits, par sa décomposition spontanée.

δ. L'acide chlorique $HClO^3$, soumis à l'électrolyse, donne de l'acide perchlorique $HClO^4$, au pôle positif. Le chlorate de potassium convenablement chauffé, se transforme en perchlorate, chlorure et oxygène libre.

Les hypochlorites, chlorites, chlorates et perchlorates alcalins, donnent tous, sous l'influence d'une température plus ou moins élevée, du chlorure et de l'oxygène.

L'anhydride d'un acide oxygéné monobasique se forme, comme nous l'avons vu (§ 21), par la soustraction d'une molécule d'eau à une molécule double de l'acide. Les acides oxygénés du chlore devraient, en conséquence, avoir les anhydrides suivants :

Acides.			
$2HClO$	$- H^2O =$	Cl^2O	anhydride hypochloreux.
$2HClO^2$	$- H^2O =$	Cl^2O^3	anhydride chloreux.
$2HClO^3$	$- H^2O =$	Cl^2O^5	anhydride chlorique.
$2HClO^4$	$- H^2O =$	Cl^2O^7	anhydride perchlorique.

Les deux premiers sont assez bien connus ; mais on n'a point encore obtenu les deux derniers ; on connaît néanmoins les anhydrides iodique et periodique correspondants. En reprenant une molécule d'eau, les anhydrides se transforment de nouveau en deux molécules d'acide :

$$Cl^2O + H^2O = 2HClO$$
$$Cl^2O^3 + H^2O = 2HClO^2$$
$$(I^2O^5 \text{ ou}) \; Cl^2O^5 + H^2O = 2HClO^3 \; (\text{ou } 2HIO^3)$$
$$(I^2O^7 \text{ ou}) \; Cl^2O^7 + H^2O = 2HClO^4 \; (\text{ou } 2HIO^4).$$

Indépendamment des anhydrides ci-dessus, il faudrait, pour com-

Digitized by Google

pléter la série, y intercaler naturellement trois autres combinaisons :

Cl^2	Chlore.
Cl^2O	Anhydride hypochloreux.
Cl^2O^2	Oxyde de chlore? (ou ClO ?).
Cl^2O^3	Anhydride chloreux.
Cl^2O^4	Peroxyde de chlore (ou ClO^2 ?); acide hypochlorique de Gmelin.
Cl^2O^5	Anhydride chlorique.
Cl^2O^6	Superoxyde de chlore? (ou ClO^3 ?).
Cl^2O^7	Anhydride perchlorique.

Soubeiran a obtenu, à l'aide de l'euchlorine (§ 69) un gaz qui peut se décomposer en volumes égaux de chlore et d'oxygène, résultat que Berzelius jugea suffisant pour démontrer l'existence de l'oxyde de chlore. Le superoxyde Cl^2O^6 est probablement identique avec l'acide chloro-perchlorique de Millon, Cl^6O^{17} ou $3Cl^2O^6$(?). Le peroxyde de chlore Cl^2O^4 est bien connu; il est probablement identique avec l'acide chloro-chlorique de Millon Cl^6O^{13} (ou $3Cl^2O^4$?). Ce peroyxde se décompose par l'eau en acides chloreux et chlorique :

$$Cl^2O^4 + H^2O = HClO^2 + HClO^3.$$

Anhydride hypochloreux, acide hypochloreux et ses sels.

58. **Anhydride hypochloreux.** — Symbole, Cl^2O. — Poids moléculaire, 87. — Densité de vapeur, 43.5 □□.

α. On peut préparer ce gaz en ajoutant de l'acide phosphorique vitreux à une solution concentrée d'acide hypochloreux contenue dans une éprouvette pleine de mercure, l'acide phosphorique enlève de l'eau à l'acide hypochloreux, et l'anhydride hypochloreux gazeux se rassemble dans le haut de l'éprouvette :

$$2HClO - H^2O = Cl^2O.$$

β. On l'obtient également en faisant passer un courant de chlore sec sur de l'oxyde de mercure contenu dans un tube refroidi par de la glace. Il faut avoir soin d'employer de l'oxyde de mercure précipité et desséché à 300° :

$$HgO + Cl^4 = HgCl^2 + Cl^2O.$$

Ce chlorure de mercure reste avec un excès d'oxyde, à l'état d'un oxychlorure brun, cristallin. Le gaz hypochloreux peut être recueilli dans un flacon, par déplacement d'air, ou sur la cuve à mercure, mais il faut éviter le contact prolongé de ce métal qui est bientôt attaqué.

Digitized by Google

L'anhydride hypochloreux est, à la température ordinaire, un gaz jaune-rougeâtre, pâle, doué d'une odeur très-forte, analogue à celle du chlore. il se décompose très-facilement en donnant deux volumes de chlore et un volume d'oxygène; cette tendance est si marquée, qu'il est difficile de le conserver quelques heures, sans que la décomposition commence. Par une faible élévation de température, et quelquefois sans cause apparente, cette décomposition se fait avec une violente explosion; elle se fait aussi très-rapidement, mais en général, d'une manière plus calme, sous l'influence de la lumière. Lorsqu'on recueille l'anhydride hypochloreux dans un récipient entouré d'un mélange réfrigérant, il se condense en un liquide jaune-rouge foncé, plus dense que l'eau et extrêmement explosible. L'anhydride gazeux ou liquide se combine énergiquement à l'eau, en produisant de l'acide hypochloreux.

$$Cl^2O + H^2O = 2HClO.$$

Les réactions de l'anhydride sont analogues à celles de l'acide, seulement elles sont beaucoup plus énergiques.

[L'anhydride hypochloreux est si explosible qu'il détone au contact de certains corps, arsenic, phosphore, soufre et sans que ces corps paraissent être attaqués; il est probable cependant qu'ils agissent chimiquement, mais en très-petite quantité, l'anhydride se décomposant brusquement dès que cette action commence; il n'est donc guère possible de saisir les produits de la réaction. M. Wurtz est pourtant parvenu, en recevant le gaz hypochloreux dans une solution de soufre dans du sous-chlorure de soufre, à déterminer le sens de cette action : il y a fixation directe d'anhydride hypochloreux, et le soufre produit ainsi du chlorure de thionyle $SCl^2O = (SO)''Cl^2$.]

59. **Acide hypochloreux.** — Symbole, HClO. — Poids moléculaire, 52,5.

On peut l'obtenir :

α. Par l'action de l'eau sur l'anhydride.

β. En faisant passer de l'air saturé de gaz acide chlorhydrique à travers une solution de permanganate de potassium aiguisée d'acide sulfurique et chauffée au bain-marie; il distille un liquide qui renferme de l'acide hypochloreux formé par l'oxydation de l'acide chlorhydrique sous l'influence de l'acide permanganique.

$$HCl + O = HClO.$$

γ. Par l'addition de la plupart des acides oxygénés à un hypochlorite.

δ. En faisant passer un courant de chlore dans de l'eau tenant en

Digitized by Google

suspension certains oxydes, hydrates, carbonates, phosphates, etc. Le plus avantageux est l'emploi de l'oxyde de mercure (Balard) ou du carbonate de calcium (Williamson). Ces solutions doivent être constamment agitées dans de l'eau froide pendant le passage du chlore :

$$CaCO^3 + H^2O + Cl^4 = CO^2 + 2HClO + CaCl^2.$$

On distille et l'on concentre au besoin le liquide acide ainsi obtenu, en le soumettant à plusieurs distillations, et recueillant les portions les plus volatiles.

L'acide hypochloreux aqueux est jaunâtre, d'une saveur piquante et d'une odeur caractéristique, douceâtre et chlorée. A l'état concentré, il se décompose rapidement, même à 0°. L'acide étendu est plus stable ; par une ébullition prolongée, il se décompose en donnant de l'acide chlorique, de l'eau, du chlore, et de l'oxygène. L'acide hypochloreux, comme le chlore, est un décolorant énergique; son pouvoir décolorant est même double de celui du chlore qu'il contient.

En agissant sur les substances organiques, il peut donner des dérivés chlorés :

$$\underbrace{C^6H^6}_{\text{Benzine.}} + HClO = \underbrace{C^6H^5Cl}_{\text{Chlorobenzine.}} + H^2O.$$

Quelquefois, il peut même se fixer directement sur certaines molécules (Carius).

$$\underbrace{C^5H^{10}}_{\text{Amylène.}} + HClO = \underbrace{\begin{matrix} C^5H^{10} \\ H \\ Cl \end{matrix}\Big\} O}_{\text{Chlorhydrine de l'amylène.}}$$

Les fixations directes d'acide hypochloreux ne peuvent se faire que sur les molécules diatomiques, comme l'est l'amylène ; en effet, l'acide hypochloreux renferme deux atomicités libres O″HCl.

L'acide chlorhydrique décompose l'acide hypochloreux en produisant du chlore :

$$HClO + HCl = H^2O + Cl^2.$$

L'acide hypochloreux est un puissant agent d'oxydation ; il transforme beaucoup de corps simples dans leurs oxydes supérieurs, par exemple, l'iode, le sélénium et l'arsenic, en même temps que du chlore est mis en liberté. Les métaux se comportent très-diversement avec l'acide hypochloreux ; ceux qui le décomposent donnent un oxyde, comme le fer, ou un oxychlorure, comme le cuivre et le mer-

Digitized by Google

cure. L'argent, au contraire, se transforme en chlorure et met de l'oxygène en liberté :

$$Ag^2 + 2HClO = 2AgCl + H^2O + O.$$

Beaucoup d'oxydes métalliques, ceux de manganèse, de cobalt, de nickel, de plomb se transforment en peroxydes et mettent du chlore en liberté. (En présence d'un alcali, ce n'est pas du chlore, mais de l'oxygène qui peut devenir libre.) L'oxyde d'argent forme du chlorure d'argent et de l'oxygène.

$$Ag^2O + 2HClO = 2AgCl + H^2O + O^2.$$

60. **Hypochlorites.** — Pour préparer ces sels à l'état de pureté, il faut saturer l'acide libre par des hydrates, tels que ceux de potassium, de sodium, de calcium, de baryum, de magnésium, de cuivre, etc.

Lorsque l'on fait passer un courant de chlore dans une solution étendue d'un hydrate alcalin, il se produit de l'hypochlorite en même temps que du chlorure :

$$Cl^2 + 2NaHO = NaCl + NaClO + H^2O.$$

La solution de ces mélanges est vendue dans le commerce comme chlorures décolorants, sous les noms d'eau de Javelle, eau de Labarraque, chlorure de soude, etc.

La réaction prend une autre forme lorsque le chlore réagit sur les hydrates alcalino-terreux, c'est-à-dire sur des oxydes diatomiques ; il ne se forme pas alors un mélange de chlorure et d'hypochlorite, mais une combinaison du métal diatomique, dans laquelle une atomicité se trouve satisfaite par du chlore, l'autre par le résidu hypochloreux ClO :

$$Cl^2 + \left.\begin{matrix} Ca'' \\ H^2 \end{matrix}\right\} O^2 = Ca'' \left\{\begin{matrix} ClO \\ Cl \end{matrix}\right. + H^2O$$

Hydrate de calcium. — Chlorhydrine hypo-chlorocalcique (chlorure de chaux).

Cette combinaison a exactement la même composition centésimale qu'un mélange équivalent d'hypochlorite et de chlorure de calcium; c'est pourquoi elle est généralement envisagée comme un semblable mélange. S'il en était ainsi, on devrait pouvoir en effectuer la séparation par l'alcool qui dissout abondamment le chlorure de calcium, tandis que l'hypochlorite y est insoluble ; or, cette séparation n'est pas possible. En outre, cette combinaison n'est pas déliquescente, tandis que le chlorure de calcium l'est à un haut degré. Le résultat de l'action du chlore sur l'hydrate de calcium est donc évidemment une

Digitized by Google

combinaison intermédiaire entre le chlorure et l'hypochlorite de calcium ; les formules typiques en rendent compte :

$$\left.\begin{matrix} Ca'' \\ Cl \\ Cl \end{matrix}\right\} O^2 \qquad \left.\begin{matrix} Ca'' \\ Cl \\ Cl \end{matrix}\right\} O \qquad Ca''ClCl$$

Hypochlorite. — Hypochloro-chlorhydrine. — Chlorure de calcium.

elles correspondent à certaines combinaisons de l'éthylène :

$$\left.\begin{matrix} (C^2H^4)'' \\ C^2H^5O \\ C^2H^5O \end{matrix}\right\} O^2 \qquad \left.\begin{matrix} (C^2H^4)'' \\ C^2H^5O \\ Cl \end{matrix}\right\} O \qquad (C^2H^4)''ClCl$$

Diacétate d'élhylène. — Acéto-chlorhydrine éthylénique. — Chlorure d'éthylène.

Cette combinaison a une grande importance théorique, elle montre bien la nature diatomique du calcium. Sous le nom de chlorure de chaux, elle est employée dans l'industrie en quantité considérable, pour le blanchiment des étoffes.

Les hypochlorites purs, sous l'influence de l'acide sulfurique et même de l'acide chlorhydrique, mettent de l'acide hypochloreux en liberté :

$$Ca(ClO)^2 + H^2SO^4 = CaSO^4 + 2HClO.$$

Les combinaisons intermédiaires, telles que le chlorure de chaux, donnent la même réaction, lorsque l'acide sulfurique n'est pas en excès ; dans ce cas, elles donnent du chlore au lieu d'acide hypochloreux :

$$Ca\left\{\begin{matrix} ClO \\ Cl \end{matrix}\right. + H^2SO^4 = H^2O + CaSO^4 + Cl^2$$

lorsque l'acide est en plus petite quantité, il ne met en liberté que l'acide hypochloreux :

$$2\left[Ca\left\{\begin{matrix} ClO \\ Cl \end{matrix}\right.\right] + H^2SO^4 = 2HClO + CaCl^2 + CaSO^4.$$

Les solutions des hypochlorites et des chlorhydrines correspondantes sont très-altérables ; elles le sont moins en présence d'un alcali libre. Elles abandonnent peu à peu de l'oxygène et se transforment finalement en un mélange de chlorure et de chlorate :

$$3Ca\left\{\begin{matrix} ClO \\ ClO \end{matrix}\right. = Ca\left\{\begin{matrix} ClO^3 \\ ClO^3 \end{matrix}\right. + 2CaCl^2$$

Hypochlorite. — Chlorate.

Digitized by Google

Elles agissent comme décolorant, probablement en fournissant de l'oxygène. Mais leur action est de beaucoup augmentée lorsque l'on acidifie la liqueur et que l'on met ainsi de l'acide hypochloreux en liberté. Elles réagissent sur la plupart des oxydes et des sels métalliques de la même manière que l'acide hypochloreux. Ainsi, elles transforment l'oxyde d'argent en chlorure d'argent, en cédant de l'oxygène :

$$Ag^2O + 2NaClO + H^2O = 2AgCl + 2NaHO + O^2$$

le sulfate manganeux est de même transformé en hydrate de peroxyde de manganèse, en même temps qu'il se dégage du chlore :

$$MnSO^4 + 2NaClO + H^2O = Na^2SO^4 + MnH^2O^3 + Cl^2.$$

[L'oxyde cobaltique a la propriété de dédoubler, en apparence par sa seule présence, les hypochlorites en chlorures et oxygène NaClO = NaCl + O. Il se forme probablement, dans ce cas, de l'acide cobaltique qui au fur et à mesure de sa formation, se réduit de nouveau à l'état d'oxyde $(Co^2)^{VI}O^6$, mettant ainsi de l'oxygène en liberté (*voy.* § 50).]

Acide chloreux, son anhydride et ses sels.

61. **Anhydride chloreux.** — Symbole, Cl^2O^3. — Poids moléculaire, 119. — Densité de vapeur, 59,5 [illegible].

α. Ce gaz se forme par la décomposition spontanée de l'acide chloreux, corps très-instable et assez mal défini :

$$2HClO^2 = H^2O + Cl^2O^3.$$

β. Il se forme également par l'action de l'acide ou de l'anhydride azoteux sur l'acide chlorique :

$$2HAzO^2 + 2HClO^3 = 2HAzO^3 + H^2O + Cl^2O^3.$$

Au lieu d'employer de l'acide chlorique libre et de l'acide azoteux tout formé, on se sert, dans la pratique, de chlorate de potassium, sur lequel on fait agir un mélange d'acide azotique et d'anhydride arsénieux. Ce dernier commence par transformer l'acide azotique en acide azoteux qui, à son tour, agit comme désoxydant sur l'acide chlorique mis en liberté :

$$2HAzO^3 + As^2O^3 + 2H^2O + 2KClO^3 = 2HAzO^3 + 2KH^2AsO^4 + Cl^2O^3.$$

On commence la réaction à l'aide d'une douce chaleur. On peut remplacer l'anhydride arsénieux par de l'acide tartrique ou par d'au-

Digitized by Google

tres agents de réduction. On recueille le gaz qui se dégage, à la manière du chlore sec, par déplacement d'air.

L'anhydride chloreux est un gaz vert jaunâtre qui reste gazeux, même dans un mélange de glace et de sel, et qui ne se liquéfie que par un froid beaucoup plus intense. Une température peu élevée le décompose avec explosion en chlore et oxygène; cette décomposition a déjà lieu à 57°. Il est très-soluble dans l'eau et dans la solution des hydrates alcalins et des terres alcalines, en formant de l'acide chloreux ou des chlorites.

62. **Acide chloreux.** — SYMBOLE, $HClO^2$. — POIDS MOLÉCULAIRE, 68,5.

α. Cet acide peut être obtenu en recueillant son anhydride dans l'eau :

$$Cl^2O^3 + H^2O = 2HClO^2.$$

β. Ou par l'action des acides sulfurique ou phosphorique étendus sur les chlorites :

$$Pb(ClO^2)^2 + H^2SO^4 = PbSO^4 + 2HClO^2.$$

L'acide chloreux, ainsi que sa solution aqueuse, est jaune-verdâtre, d'un pouvoir colorant très-intense. Il jouit, comme le chlore, de la propriété de détruire les couleurs végétales et d'agir comme oxydant. Il ne décompose pas les carbonates, mais se combine lentement aux alcalis et aux terres alcalines pour produire des chlorites.

63. **Chlorites.** On obtient les chlorites alcalins et alcalino-terreux comme on vient de le voir, soit directement, soit par l'action du peroxyde de chlore sur ces bases (§ 68). Ils sont solubles, cristallisables, incolores, et jouissent des propriétés décolorantes de l'acide lui-même. Les chlorites insolubles d'argent, de plomb et des autres métaux, s'obtiennent par double décomposition :

$$AgAzO^3 + KClO^2 = KAzO^3 + AgClO^2.$$

Les chlorites sont peu stables; l'acide carbonique lui-même les décompose.

Acide chlorique et chlorates.

64. **Acide chlorique.** — SYMBOLE, $HClO^3$. — POIDS MOLÉCULAIRE, 84,5.

α. L'acide chlorique s'obtient en décomposant les chlorates par un autre acide. Le mieux est d'employer des quantités équivalentes de chlorate de baryum dissous dans l'eau et d'acide sulfurique :

$$Ba(ClO^3)^2 + H^2SO^4 = BaSO^4 + 2HClO^3.$$

Digitized by Google

On sépare par filtration la solution d'acide chlorique du sulfate de baryum et on la concentre par évaporation dans le vide.

β. L'acide chlorique se forme également par la décomposition spontanée des acides chloreux et hypochloreux.

C'est un liquide incolore, sirupeux, à réaction très-acide, d'une odeur chlorée très-pénétrante lorsqu'on l'échauffe. A la température ordinaire, déjà, il est peu stable; à 40°, il se décompose très-notablement, et, vers 100°, il se transforme très-rapidement en acide perchlorique, eau, chlore et oxygène. C'est un agent oxydant et décolorant très-énergique. L'acide chlorhydrique, l'hydrogène sulfuré et l'acide sulfureux le décomposent en mettant du chlore en liberté.

65. **Chlorates.** — α. Ces sels s'obtiennent par saturation de l'acide libre; c'est ainsi que l'on prépare d'habitude le chlorate de baryum. On ajoute un excès d'acide hydrofluosiliicque à une solution de chlorate de potassium, on sépare le précipité de fluosiliciure de potassium; on neutralise la liqueur filtrée par du carbonate barytique, et l'on sépare, par le filtre, la solution de chlorate de baryum ainsi formée, du carbonate et du fluosiliciure de baryum insolubles :

$$2HClO^3 + BaCO^3 = CO^2 + H^2O + Ba(ClO^3)^2.$$

β. Le zinc et quelques autres métaux se dissolvent dans l'acide chlorique, en produisant des chlorates : $2HClO^3 + Zn = Zn(ClO^3)^2 + H^2$; mais une partie de l'acide éprouve en même temps une décomposition secondaire.

γ. On prépare les chlorates alcalins par une ébullition prolongée des hypochlorites ou, ce qui revient au même, en faisant passer à chaud un courant de chlore dans une solution concentrée d'alcali caustique ou carbonaté, et faisant bouillir au besoin :

$$3KClO = KClO^3 + 2KCl.$$

On sépare, par cristallisation, les deux sels ainsi formés. Les chlorates sont très-importants parce qu'ils présentent une source facile d'oxygène. Le chlorate de potassium, et la plupart des autres chlorates, se décomposent par la chaleur en chlorure et oxygène : $KClO^3 = KCl + O^3$. Les chlorates terreux se décomposent par contre en oxyde, chlore et oxygène : $Mg(ClO^3)^2 = MgO + Cl^2 + O^5$.

Avant que le chlorate de potassium ne soit complétement décomposé, il se transforme en partie en perchlorate. Les chlorates fusibles sont d'énergiques agents d'oxydation. Les mélanges de chlorate et de substances combustibles, comme le soufre, le sulfure d'antimoine,

Digitized by Google

le sucre, détonent violemment par le choc ou par le frottement. L'acide sulfurique concentré, en agissant sur les chlorates, produit du peroxyde de chlore et occasionne très-facilement, par la température qui se produit, l'inflammation d'un mélange de chlorate avec un corps combustible. L'acide azotique agit sur le chlorate de potassium en le transformant en perchlorate, avec dégagement de chlore et d'oxygène. Par l'action de l'acide chlorhydrique sur les chlorates, il se produit de l'euchlorine, mélange gazeux de chlore et de peroxyde de chlore. On emploie fréquemment le chlorate de potassium, concurremment avec l'acide chlorhydrique pour oxyder les substances minérales ou organiques.

Tous les chlorates sont solubles dans l'eau, et ne précipitent pas, par conséquent, les oxydes des métaux pesants ; le chlorate de potassium est le moins soluble de tous. Les chlorates se distinguent des chlorites et des hypochlorites en ce qu'ils n'ont pas de pouvoir décolorant si on ne les met pas préalablement en présence d'un acide.

Acide perchlorique et perchlorates.

66. **Acide perchlorique.** — Symbole $HClO^4$. — Poids moléculaire, 100,5. — Cet acide peut-être obtenu :

α. En traitant ses sels par certains autres acides. Ainsi on peut décomposer le perchlorate de potassium par l'acide hydrofluosilicique, séparer le fluosiliciure de potassium insoluble et concentrer la solution. Ou bien on remplace cet acide par l'acide sulfurique et l'on soumet à la distillation l'acide perchlorique mis en liberté :

$$KClO^4 + H^2SO^4 = HClO^4 + KHSO^4.$$

β. Par la distillation de l'acide chlorique, comme on l'a vu plus haut.

γ. Par l'action de l'acide sulfurique sur le chlorate de potassium. Lorsqu'on soumet à la distillation une solution d'acide chlorique ou d'un chlorate avec 4 fois son volume d'acide sulfurique, la majeure partie de l'acide mis en liberté se décompose en eau, oxygène et chlore, tandis qu'il passe à la distillation, à 200°, de l'acide perchlorique sec $HClO^4$ qui se concrète par le refroidissement en une masse cristalline blanche qu'on débarrasse par une nouvelle distillation de l'acide sulfurique qu'elle contient. La densité de l'acide perchlorique à 15° est égale à 1,78 (Roscoe). Il est hygroscopique et ne peut être conservé que dans des tubes scellés à la lampe et cela, seulement pendant quelques jours, car il se décompose avec explosion, même dans l'obscurité.

Digitized by Google

Ajouté à de l'eau, il s'y combine avec bruit. Au contact du papier, du bois, du charbon, il fait explosion. Il se mélange facilement à l'alcool en produisant de l'éther; avec l'éther lui-même, il fait explosion. Il attaque la peau avec une grande énergie. On ne peut le distiller sans décomposition partielle, souvent accompagnée d'explosion.

L'acide perchlorique peut se combiner directement à une petite quantité d'eau, en produisant un hydrate cristallisé $HClO^4,H^2O$. Ces cristaux ont souvent plusieurs centimètres de long; ils fondent à 50 ou 51°, fument à l'air, en en attirant l'humidité et en tombant en déliquescence. Leur dissolution dans l'eau se fait avec élévation de température. Ils agissent moins énergiquement sur les matières organiques que l'acide normal, mais s'ils sont liquéfiés, ils peuvent néanmoins enflammer le bois ou le papier.

Lorsqu'on distille de l'acide perchlorique étendu, il passe d'abord de l'eau, puis de l'acide étendu et, finalement, vers 200°, un acide de composition constante, renfermant environ 71,6 pour 100 d'acide normal. Cette composition correspond à très-peu près à celle d'un dihydrate $HClO^4,2H^2O$ (Roscoe). La solution d'acide perchlorique, au maximum de concentration, est oléagineuse, incolore et inodore, d'une densité égale à 1,65.

Les solutions de cet acide sont stables à la température ordinaire et présentent tous les caractères d'un acide énergique; elles disolvent le zinc et le fer avec dégagement d'hydrogène et formation de perchlorate. Elles ne jouissent pas de propriétés décolorantes et ne sont pas réduites par l'acide sulfureux ou l'hydrogène sulfuré qui réduisent toutes les autres combinaisons oxygénées du chlore; elles peuvent enfin, comme on l'a déjà fait remarquer, être concentrées par évaporation.

67. **Perchlorates.** — α. On obtient ces sels par l'action de l'acide perchlorique sur les métaux ou sur les oxydes, les hydrates et les carbonates métalliques, ou en décomposant le perchlorate de baryum par un sulfate.

$$2HClO^4 + BaH^2O^2 = Ba(ClO^4)^2 + 2H^2O$$
$$Ba(ClO^4)^2 + Na^2SO^4 = 2NaClO^4 + BaSO^4.$$

β. Par la décomposition des chlorates. Lorsqu'on décompose le chlorate de potassium par la chaleur, il devient pâteux, de liquide qu'il était à la température à laquelle on est obligé d'opérer, en même temps, il perd de l'oxygène. Si l'on arrête à ce moment l'opération, le résidu se trouve formé presque entièrement de chlorate et de chlorure

Digitized by Google

de potassium qu'on peut très-facilement séparer par l'eau dans laquelle le perchlorate est très-peu soluble.

$$2KClO^3 = KClO^4 + KCl + O^2.$$

On peut également décomposer le chlorate de potassium par l'acide azotique

$$3KClO^3 + 2HAzO^3 = KClO^4 + 2KAzO^3 + H^2O + Cl^2 + O^4.$$

reprendre par l'eau et faire cristalliser le perchlorate. — Le perchlorate de potassium est peu soluble dans l'eau froide; mais les perchlorates, en général, sont solubles, cristallisables et déliquescents. Ils fusent moins vivement que les chlorates lorsqu'on les jette sur un charbon rouge; ils exigent une température plus élevée que les chlorates pour se décomposer en chlorure et oxygène. A 100° l'acide sulfurique en sépare de l'acide perchlorique; les autres acides ne mettent l'acide perchlorique en liberté que s'ils forment un sel insoluble avec le métal du perchlorate. Les perchlorates ne se colorent pas en jaune, comme les chlorates, lorsqu'on les traite par l'acide sulfurique ou l'acide chlorhydrique.

Peroxyde de chlore et euchlorine.

68. **Peroxyde de chlore.** — Symbole Cl^2O^4. — Poids moléculaire, 135. — Densité de vapeur, 33,75, $\square\square$ [1]. — Ce composé, très-détonant, se forme par l'action de l'acide sulfurique concentré sur le chlorate de potassium; il se produit en même temps du perchlorate, du sulfate de potassium et de l'eau :

$$3KClO^3 + 2H^2SO^4 = KClO^4 + 2HKSO^4 + H^2O + Cl^2O^4.$$

Le chlorate de potassium qu'on fait servir à cette expérience doit être purifié par cristallisation puis, après dessiccation, fondu à une température aussi peu élevée que possible, puis pulvérisé. On l'ajoute peu à peu, en poudre, à de l'acide sulfurique maintenu dans un mélange réfrigérant, jusqu'à ce que la masse devienne pâteuse; on abandonne ensuite le mélange quelque temps à lui-même après quoi on le chauffe très-doucement au bain-marie; le peroxyde de chlore se dégage alors à l'état gazeux et peut être recueilli dans un flacon sec, par déplacement. M. Calvert a remarqué qu'on obtient facilement ce

(*) Ou peut-être ClO^2, poids moléculaire, 67,5 $\square\square$.

Digitized by Google

gaz, mélangé d'acide carbonique, en chauffant à 70° un mélange de chlorate de potassium pulvérisé et d'acide oxalique cristallisé.

Le peroxyde de chlore est un gaz jaune clair, d'une saveur aromatique, douceâtre ; sa densité de vapeur est anormale et correspond à une molécule de 4 volumes (?). Refroidi par un mélange de glace et de sel, il se condense en un liquide jaunâtre très-explosible. Faraday l'a même obtenu solide par l'emploi d'un mélange d'acide carbonique solide et d'éther. Il se décompose en chlore et oxygène sous l'influence de la lumière; cette décomposition est presque toujours accompagnée d'une violente explosion, surtout lorsqu'il y a en même temps élévation de température. Il détone également au contact de corps très-inflammables. Il se combine à 0° avec l'eau et forme un hydrate solide. L'eau en dissout plusieurs fois son volume à la température ordinaire ; cette solution est jaune, sans réaction acide, et possède un pouvoir décolorant très-intense; elle est très-peu stable, et se décompose facilement en acides chloreux et chlorique et en d'autres produits. Les solutions alcalines absorbent le peroxyde de chlore en formant du chlorate et du chlorite alcalins :

$$2HKO + Cl^2O^4 = KClO^2 + KClO^3 + H^2O.$$

La molécule de peroxyde de chlore Cl^2O^4 paraît être, comme la molécule de chlore, ce que Laurent nommait une diade, c'est-à-dire qu'elle se dédouble en entrant dans une combinaison. En l'envisageant de cette manière, on voit que les acides chloreux et chlorique présentent la même relation que l'acide chlorhydrique et l'acide hypochloreux :

$$\left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}\qquad \left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}O\qquad \left.\begin{matrix}H\\ClO^2\end{matrix}\right\}\qquad \left.\begin{matrix}H\\ClO^2\end{matrix}\right\}O$$

Acide chlorhydrique. — Acide hypochloreux. — Acide chloreux. — Acide chlorique.

La réaction du peroxyde de chlore sur les alcalis peut être envisagée de la même manière que celle du chlore :

$$\left.\begin{matrix}H\\K\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}H\\K\end{matrix}\right\}O + Cl^2 = \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}K\\Cl\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}K\\Cl\end{matrix}\right\}$$

$$\left.\begin{matrix}H\\K\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}H\\K\end{matrix}\right\}O + Cl^2O^4 = \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}K\\ClO^2\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}K\\ClO^2\end{matrix}\right\}$$

69. **Euchlorine.** — Lorsqu'on traite le chlorate de potassium par l'acide chlohydrique, il se produit un gaz jaune clair, qu'on a nommé euchlorine : ce gaz renferme le chlore et l'oxygène dans le même rapport que l'anhydride hypochloreux Cl^2O, mais n'est évidemment qu'un

Digitized by Google

mélange, probablement de chlore et de peroxyde de chlore. L'équation suivante rend compte de son mode de production :

$$4KClO^3 + 12HCl = 4KCl + 6H^2O + (9Cl + 3ClO^2).$$

Ce mélange a une odeur aromatique douceâtre et un pouvoir décolorant très-intense. Si l'on dirige ce mélange gazeux dans un tube en U refroidi par un mélange de glace et de sel, on en sépare le peroxyde de chlore qui se condense, tandis que le chlore se dégage à l'état de liberté. D'après M. Millon, le peroxyde liquide ainsi obtenu se distingue de l'autre, obtenu par l'acide sulfurique et le chlorate de potassium, par une stabilité plus marquée et un point d'ébullition plus élevé; comme lui, il se dédouble en présence des alcalis en donnant du chlorate et du chlorite, mais dans le rapport de deux équivalents du premier pour un équivalent du second. Aussi lui donne-t-il la formule $Cl^6O^{13} =$ sensiblement $3Cl^2O^4$ (?) :

$$Cl^6O^{13} + 6KHO = 3H^2O + 4KClO^3 + 2KClO^2.$$

Mais cette différence ne provient peut-être que d'une différence dans la pureté du produit. En outre, l'étude de ces composés présente de très-grandes difficultés, et il en résulte nécessairement des divergences assez notables dans les résultats obtenus par les divers chimistes.

II. BROME.

Symbole, Br. — Poids atomique, 80. — Densité de vapeur, 80. — Volume de l'atome □.

70. Le brome se rencontre, combiné probablement au magnésium, dans les eaux de la mer et dans plusieurs eaux minérales salées, notamment dans celles de Kreuznach, Kissingen, Cheltenham. Le sel de cuisine renferme communément des traces de brome; l'argent corné de Mexico renferme aussi bien du bromure d'argent que du chlorure d'argent. On l'a également rencontré dans les cendres des plantes marines, dans les éponges, dans les mollusques et dans l'huile de foie de morue. Il a été découvert par M. Balard en 1826.

71. α. On le prépare par l'action du chlore sur le bromure de magnésium qui se concentre dans les eaux mères des marais salants ou des eaux minérales, après que l'on a fait cristalliser la plupart des autres sels.

$$MgBr^2 + Cl^2 = MgCl^2 + Br^2$$

On enlève par l'éther le brome ainsi séparé, et la couche éthérée,

Digitized by Google

fortement colorée en jaune rougeâtre, étant traitée par de l'hydrate de potassium, lui cède son brome, et l'éther décoloré sert à de nouvelles opérations.

$$6KHO + Br^6 = 5KBr + KBrO^5 + 3H^2O.$$

Lorsque la solution de potasse est saturée de brome, on l'évapore et on calcine le résidu pour transformer le bromate en bromure.

$$5KBr + KBrO^5 = 6KBr + O^5.$$

Mais on peut aussi préparer le brome libre en traitant le bromure de potassium, ou un autre bromure par du peroxyde de manganèse et de l'acide sulfurique, réction qui peut aussi servir à préparer le chlore.

$$2KBr + 2H^2SO^4 + MnO^2 = K^2SO^4 + MnSO^4 + 2H^2O + Br^2.$$

Lorsque le brome doit être tout à fait exempt de chlore, il faut le préparer à l'aide du bromure de baryum qu'on a débarrassé de chlorure en le dissolvant dans l'alcool.

β. Le brome s'obtient aussi à l'état de liberté par la calcination de certains bromures métalliques, surtout au contact de l'oxygène ou de l'air.

72. Le brome est un liquide mobile, d'une couleur brun rouge ; sa densité est égale à 2,96. Il émet à la température ordinaire des vapeurs rouges très-abondantes et il est si volatil qu'on a l'habitude de le conserver sous une couche d'eau ou d'acide sulfurique. Il bout à + 45° et se prend à — 19° en une masse cristalline cassante. L'odeur du brome est très-désagréable et extrêmement irritante, c'est ce qui lui a valu son nom (de βρῶμος). Il attaque rapidement la peau et les muqueuses, et ses vapeurs sont complétement irrespirables. A 0° il forme avec l'eau un hydrate cristallin (comme le chlore) $Br^2,10H^2O$. Il se dissout dans environ 33 parties d'eau à la température ordinaire ; cette solution possède la couleur, l'odeur et les propriétés chimiques du brome lui-même, seulement à un degré beaucoup plus faible. La lumière décompose cette solution en donnant de l'acide bromhydrique et de l'oxygène $Br^2 + H^2O = 2HBr + O$; cette décomposition est analogue à celle qu'éprouve la solution de chlore dans les mêmes circonstances. Le brome, comme le chlore, a des affinités très-énergiques ; il se combine au gaz oléfiant, à l'anhydride sulfureux et en général à tous les corps qui s'unissent directement au chlore, en formant des combinaisons douées des mêmes propriétés générales. Il se combine au phosphore, à l'antimoine, à l'étain, avec production de lumière. Il déplace

Digitized by Google

l'iode de ses combinaisons et peut se substituer à l'hydrogène, c'est un agent puissant d'oxydation et de décoloration. Il donne avec l'amidon une coloration jaune-rougeâtre pâle.

Acide bromhydrique.

SYMBOLE HBr. — POIDS MOLÉCULAIRE 81. — DENSITÉ 40,5. — VOLUME MOLÉCULAIRE □□.

73. Ce gaz ou sa solution peut se produire par différentes réactions analogues à celles qui produisent l'acide chlorhydrique.

α. Ainsi l'acide bromhydrique se forme par l'action de l'acide sulfurique sur le bromure de potassium

$$KBr + H^2SO^4 = HKSO^4 + HBr,$$

mais il agit en même temps sur l'acide bromhydrique formé, en le décomposant; et il vaut mieux dans ce cas remplacer l'acide sulfurique par une solution très-concentrée d'acide phosphorique :

$$KBr + H^3PO^4 = H^2KPO^4 + HBr;$$

le gaz doit être recueilli sur le mercure.

β. Il se forme également par l'union directe de la vapeur de brome avec l'hydrogène, mais difficilement; on facilite cette combinaison en maintenant dans le mélange un fil de platine chauffé au rouge, à l'aide d'un courant électrique.

γ. L'acide bromhydrique se forme, en outre, par l'action de l'eau sur certains bromures comme ceux de phosphore et d'antimoine.

$$PBr^5 + 4H^2O = 5HBr + H^3PO^4.$$

Cette réaction est généralement utilisée pour obtenir l'acide bromhydrique, seulement au lieu d'employer le bromure de phosphore tout formé on le produit pendant l'opération en présence même de l'eau qui doit le décomposer, de sorte qu'il se détruit au fur et à mesure de sa formation en produisant de l'acide bromhydrique; à cet effet on fait arriver du brome en vapeur sur du phosphore humide surmonté d'une colonne de fragments de verre mouillé; l'appareil est un tube trois fois coudé; on chauffe le brome dans l'une des courbures, pour le faire passer en vapeurs sur le phosphore renfermé dans la quatrième branche; la colonne de verre mouillé occupe au-dessus du phosphore la branche du tube par où se dégage le gaz.

δ. L'acide bromhydrique se forme enfin par l'action du brome sur une

Digitized by Google

foule de matières hydrogénées, en donnant naissance généralement à des produits de substitution ; quelquefois au contraire en produisant d'autres dérivés.

$$\underbrace{C^8H^5AzO^2}_{\text{Isatine.}} + Br^2 = \underbrace{C^8H^4BrAzO^2}_{\text{Bromisatine.}} + HBr$$

$$\underbrace{C^{14}H^{12}O^2}_{\text{Benzoïne.}} + Br^2 = \underbrace{C^{14}H^{10}O^2}_{\text{Benzile.}} + 2HBr.$$

On obtient facilement une solution d'acide bromhydrique en traitant de l'eau bromée par un léger excès d'hydrogène sulfuré, on se débarrasse par filtration du soufre mis en liberté et, en chauffant légèrement, de l'excès d'hydrogène sulfuré.

$$Br^2 + H^2S = 2HBr + S.$$

74. L'acide bromhydrique est un gaz incolore d'une odeur piquante, d'une saveur et d'une réaction très-acides. Il fume à l'air humide, en absorbant rapidement l'eau. Il se liquéfie à — 69° et se solidifie à — 73°. Le potassium et quelques autres métaux le décomposent en mettant en liberté de l'hydrogène qui occupe la moitié du volume du gaz bromhydrique $2HBr + K^2 = 2KBr + H^2$. Le chlore le décompose en donnant du brome libre et de l'acide chlorhydrique :

$$2HBr + Cl^2 = 2HBr + Br^2.$$

La solution d'acide bromhydrique est un liquide incolore, fumant lorsqu'elle est concentrée ; sa densité alors est égale à 1,29. Ses propriétés chimiques sont les mêmes que celles de l'acide gazeux. Par l'ébullition, elle perd de l'acide bromhydrique et donne à la distillation un acide moins concentré.

Bromures.

75. Les bromures sont jusqu'à présent plus imparfaitement connus que les chlorures, il forment une classe nombreuse mais peu importante de sels. On peut, comme pour les chlorures auxquels ils correspondent et par leurs propriétés et par leur mode de production, les ranger dans plusieurs catégories. Les protobromures de cuivre et de mercure sont tout à fait insolubles dans l'eau. Les bromures de potassium et de sodium sont très-solubles, fusibles et volatils à une température élevée. Le bromure d'argent, comme le chlorure, est tout

Digitized by Google

à fait insoluble dans l'eau, le protobromure de thallium est fort peu soluble. Le dibromure de plomb est presque insoluble. Les dibromures de platine, de palladium, de cuivre se décomposent à une haute température. Beaucoup de dibromures hydratés se décomposent, lorsqu'on les chauffe au rouge, en acide bromhydrique et oxyde métallique; tels sont les bromures de magnésium et de zinc. Parmi les tétrabromures, celui d'étain est très-volatil, comme le chlorure correspondant. Les tétrabromures de platine et de palladium se décomposent au-dessous du rouge. Les hexabromures, comme ceux de fer, d'aluminium, sont en général volatils; lorsqu'ils sont hydratés, ils se décomposent par la chaleur en acide bromhydrique et oxyde. Les tribromures et les pentabromures sont en général volatils et décomposables par l'eau. Le tribromure de thallium est très-soluble dans l'eau, qui ne le décompose pas; par la chaleur il se décompose en brome et protobromure; celui d'or est également indécomposable par l'eau, très-soluble et décomposable par la chaleur en laissant un résidu d'or métallique.

76. On obtient les bromures :

α. Par l'action directe du brome sur un métal : c'est ainsi que l'on obtient les bromures d'antimoine ; le bromure ferreux hydraté s'obtient en agitant de la limaille de fer avec du brome et de l'eau. En général, le brome agit moins énergiquement sur les métaux que le chlore ; ainsi, il n'attaque pas du tout le platine à la température ordinaire.

β. Par l'action du brome sur les oxydes, hydrates ou carbonates métalliques. Le brome déplace l'oxygène d'un certain nombre d'oxydes, à la température ordinaire, l'oxyde d'argent, par exemple; pour d'autres, cette bromuration n'a lieu qu'à une température rouge, tels sont ceux de baryum, de calcium, de potassium, de sodium. Dans l'action du brome sur les hydrates et carbonates, il y a de l'oxygène et de l'eau ou de l'acide carbonique mis en liberté. Par l'action du brome, à la température ordinaire, sur les hydrates alcalins et alcalino-terreux, il se produit un mélange de bromure, d'hypobromite et de bromate qui, par la calcination donnent du bromure pur.

γ. Par l'action de l'acide bromhydrique sur certains métaux: étain, zinc, fer, cadmium; dans ce cas l'hydrogène se dégage et est remplacé par du métal.

δ. On obtient encore les bromures en traitant les oxydes, hydrates et carbonates par l'acide bromhydrique. Lorsque cet acide agit sur les peroxydes, il agit absolument comme l'acide chlorhydrique : du brome est mis en liberté, en même temps qu'il se forme du bromure. Lorsqu'un bromure est chauffé avec du peroxyde de manganèse et de l'acide sulfurique, la totalité du brome est mise en liberté.

Digitized by Google

ε. Grâce à l'insolubilité des protobromures d'argent, de thallium, de mercure et du bibromure de plomb, ces bromures peuvent s'obtenir par précipitation. L'acide bromhydrique et les bromures solubles, ainsi que le brome libre, donnent avec l'azotate d'argent un précipité blanc jaunâtre de bromure d'argent, insoluble dans l'acide azotique, soluble dans l'ammoniaque.

En général, les bromures sont, beaucoup plus facilement que les chlorures correspondants, décomposés par la calcination, par le contact de l'oxygène, de la vapeur d'eau ou par l'action de l'hydrogène. L'acide chlorhydrique réagit sur les bromures en produisant des chlorures et de l'acide bromhydrique. Tous les bromures, y compris le bromure d'argent, sont décomposés par le chlore gazeux, ou par l'eau de chlore, en mettant du brome en liberté, reconnaissable à sa couleur, sa solubilité dans l'éther et sa réaction caractéristique sur l'amidon. Il y a également du brome mis en liberté dans l'action de l'acide azotique ou des hypochlorites sur le brome. L'acide sulfurique concentré lui-même agit comme oxydant sur les bromures en se transformant lui-même en acide sulfureux et en dégageant du brome.

Les bromures basiques s'unissent avec les bromures des métaux électro-négatifs, en produisant des bromures doubles, ou bromo-sels, cristallisables.

[Certains bromures, notamment ceux des métaux électronégatifs forment des combinaisons définies et cristallisables avec l'éther. (Nicklès.)]

Combinaisons oxygénées du brome.

77. Nos connaissances sur ces composés sont encore assez bornées et leur série et très-incomplète. D'après ses analogies avec le chlore, le brome devrait former la série suivante :

HBr	Acide bromhydrique.
HBrO	Acide hypobromeux.
$HBrO^2$	Acide bromeux.
$HBrO^3$	Acide bromique.
$HBrO^4$	Acide perbromique.

On connaît assez bien l'acide bromique et les bromates ; l'acide hypobromeux est connu à l'état de solution aqueuse étendue et l'existence des hypobromites est bien constatée. L'acide perbromique est très-imparfaitement connu, mais quant à l'acide bromeux et à tous les anhydrides et oxydes du brome, on ne les connaît pas du tout.

Acide hypobromeux et hypobromites.

78. Lorsque l'on fait agir la vapeur de brome sur de l'oxyde de

Digitized by Google

mercure sec, on ne produit que de l'oxygène, même à une basse température; si l'on emploie de l'oxyde de mercure humide, il se forme de l'acide hypobromeux qui reste uni à l'eau ; en chauffant cette liqueur au-dessus de + 30°, il y a décomposition et production de brome et d'acide bromique. On ne peut pas non plus enlever l'eau à l'acide hypobromeux par l'action de l'anhydride phosphorique, parce que sa solution concentrée est décomposée par le mercure. On obtient l'acide HBrO en solution aqueuse en agitant de l'eau bromée avec de l'oxyde de mercure ou de l'oxyde d'argent ; il se forme en même temps du bromure. On peut concentrer cette solution par une distillation dans le vide, une nouvelle addition d'oxyde de mercure et de brome et une seconde distillation dans le vide. Quand on ajoute, par petites portions, du brome à des solutions étendues d'alcalis caustiques, on obtient des liqueurs incolores ou jaunâtres douées d'un fort pouvoir décolorant et oxydant, ainsi que d'une odeur rappelant celle des hypochlorites. De l'oxyde de mercure sec, chauffé à 100° avec du brome, dans des tubes scellés, se transforme partiellement en un mélange de beaucoup de bromure de mercure et d'un peu d'hypobromite, en même temps que de l'oxygène est mis en liberté. La solution de ce mélange agit comme décolorant et renferme sans doute une combinaison analogue à celle que renferme la solution de chlorure de chaux.

Acide bromique et bromates.

79. **Acide bromique.** — SYMBOLE, $HBrO^3$. — POIDS MOLÉCULAIRE, 129. — On l'obtient par l'action de certains acides sur des bromates; le mieux, par l'action de l'acide sulfurique sur son équivalent de bromate de baryum dissous dans l'eau ; on évapore la liqueur séparée du précipité de sulfate de baryum :

$$Ba(BrO^3)^2 + H^2SO^4 = BaSO^4 + 2HBrO^3.$$

La solution concentrée d'acide bromique est incolore, oléagineuse, très-acide et douée d'un pouvoir oxydant et décolorant énergique; une ébullition prolongée la transforme en eau, oxygène et brome. Les agents réducteurs, tels que l'acide sulfureux, l'hydrogène sulfuré, la décomposent en mettant du brome en liberté.

80. **Bromates.** — Ces sels s'obtiennent :

α. En saturant de l'acide bromique par une base ;

β. En ajoutant du brome à une solution concentrée d'un alcali caustique fixe et séparant, par cristallisation, les bromates peu solubles, des bromures formés en même temps, et qui restent en solution :

$$6KHO + 6Br = 3H^2O + 5KBr + BrKO^3.$$

Digitized by Google

7. En ajoutant du pentachlorure de brome à une solution d'un alcali caustique et séparant le bromate du chlorure, par cristallisation :

$$6KHO + BrCl^5 = 3H^2O + 5KCl + KBrO^5.$$

Les bromates sont presque tous solubles et cristallisables ; ceux de mercurosum, d'argent et de plomb sont insolubles. Les bromates forment, comme les chlorates, des mélanges détonants avec les substances combustibles. Leurs solutions sont décomposées par les agents de réduction. Un grand nombre d'entre eux, ceux de potassium, de sodium, de mercure, d'argent, donnent, lorsqu'on les calcine, de l'oxygène et un bromure : $KBrO^5 = KBr + O^5$, d'autres perdent du brome et de l'oxygène et laissent un résidu d'oxyde ; tels sont les bromates d'aluminium, de magnésium et de zinc :

$$Mg(BrO^3)^2 = MgO + Br^2 + O^5$$

Acide perbromique et perbromate.

[80 *a*. **Acide perbromique.** — On l'obtient en faisant agir le brome sur l'acide perchlorique. Il forme, après concentration, une liqueur huileuse incolore. Il n'est pas décomposé par les acides chlorhydrique, sulfhydrique et sulfureux. Le *perbromate* de potassium est un précipité cristallin, plus soluble que le perchlorate. Le sel de baryum est fort peu soluble dans l'eau bouillante ; le sel d'argent, beaucoup plus soluble à chaud qu'à froid, cristallise par le refroidissement de sa solution bouillante. (Kaemmerer.)]

81. **Chlorure de brome.** — C'est un liquide jaune rougeâtre, volatil, qui se forme lorsque l'on dirige un courant de chlore dans du brome et qu'on condense les vapeurs. On lui assigne la composition $BrCl^5$. Il se dissout dans l'eau en la colorant en jaune ; on obtient également cette solution en faisant passer du chlore dans de l'eau de brome. Les alcalis décomposent le chlorure de brome, comme on l'a vu, en produisant du chlorure et du bromate. A une basse température, le chlorure de brome forme avec une petite quantité d'eau une combinaison cristallisée.

III. IODE.

Symbole, I. — Nombre proportionnel, 127. — Densité de vapeur, 127. — Volume de l'atome □.

82. L'iode se rencontre généralement dans la nature en combinaison avec le sodium, le calcium et le magnésium. Ces iodures existent en très-petite quantité dans les eaux de la mer et de certaines sources minérales ; la principale source où l'on puise l'iode sont les cendres des va-

Digitized by Google

rechs, plantes qui croissent sur les bords de la mer. Les cendres de certains animaux maritimes inférieurs, éponges, zoophytes, mollusques renferment de l'iode; on en rencontre même chez quelques animaux supérieurs, ainsi on reconnaît facilement sa présence dans l'huile de foie de morue. On rencontre en outre dans la nature des iodures de zinc, de plomb, de mercure et d'argent ; on a trouvé de l'iode dans certains échantillons de houille. Le salpêtre du Chili en renferme souvent des quantités notables, à l'état d'iodure et d'iodate de sodium. L'iode, découvert en 1812 par Courtois, a surtout été étudié par Gay-Lussac.

[La diffusion de l'iode dans la nature est très-considérable; indépendamment des sources d'iode que nous venons d'indiquer, on rencontre encore ce corps simple dans un grand nombre d'eaux potables et, même, normalement dans l'air (Chatin), seulement ce dernier fait a été fortement contesté. Ce n'est pas seulement à l'état de combinaison qu'on rencontre l'iode dans la nature, sa présence, à l'état de liberté, a été constatée dans une eau minérale et dans une roche dolomitique d'où jaillissent ces eaux, à Saxon dans le Valais, ainsi que dans les vapeurs des fumerolles de Vulcano. La roche de Saxon répand une odeur très-prononcée d'iode et ses émanations bleuissent rapidement un papier amidonné humide, indice sûr de la présence de l'iode libre.]

83. — *α*. Pour retirer l'iode des cendres de varechs, on lessive ces cendres, on concentre les solutions, de manière à faire cristalliser la majeure partie des sels étrangers et on opère ensuite de différentes manières sur les eaux mères qui renferment tout l'iode. La méthode la plus usitée consiste à traiter ces eaux mères par du sulfate cuivreux, ou, ce qui revient au même, par un mélange de sulfate cuivrique et de sulfate ferreux ; de cette manière, il se précipite de l'iodure cuivreux insoluble et à peu près incolore, tandis que la solution retient un alun ferrique:

$$2FeSO^4 + 2CuSO^4 + 2NaI = FfeNa^2(SO^4)^4 + Cu^2I^2.$$

On traite ensuite cet iodure cuivreux par un mélange de peroxyde de manganèse et d'acide sulfurique, qui met l'iode en liberté, comme il met le chlore et le brome en liberté des chlorures et bromures :

$$Cu^2I^2 + 2MnO^2 + 4H^2SO^4 = I^2 + 4H^2O + 2CuSO^4 + 2MnSO^4.$$

Souvent on se dispense de précipiter l'iode à l'état d'iodure cuivreux, et on se contente de traiter les eaux mères renfermant l'iodure de potassium ou de sodium, par le peroxyde de manganèse et l'acide sulfurique.

$$2NaI + MnO^2 + 2H^2SO^4 = I^2 + 2H^2O + Na^2SO^4 + MnSO^4.$$

Digitized by Google

On commence par ajouter l'acide sulfurique aux eaux mères, on abandonne le mélange à lui-même pendant quelque temps, et il s'en dépose bientôt du sulfate de sodium qui cristallise, en même temps qu'il se dégage de l'hydrogène sulfuré, de l'acide carbonique et d'autres acides volatils. On introduit alors le mélange acide dans une cornue de plomb, avec du peroxyde de manganèse, et l'on chauffe de manière à ne pas dépasser 100°; l'iode se sublime alors et va se condenser dans une série de récipients sphériques; on le purifie par de nouvelles sublimations.

β. L'iode est aussi mis en liberté par la calcination de certains iodures métalliques, ou par la décomposition de ses composés oxygénés.

84. L'iode est solide, cassant, très-brillant, noir, d'une densité égale à 4,94. Il est presque opaque; néanmoins en lame mince, il laisse passer une lumière violette. Ses cristaux appartiennent au système rhomboïdal, et la forme fondamentale de ces cristaux est un octaèdre très-aigu. L'iode fond à 107° en un liquide brun foncé; il bout à 175° en émettant de belles vapeurs violettes; c'est à la couleur de ces vapeurs que l'iode doit son nom (de ἰώδης, violet). Il est déjà sensiblement volatil à la température ordinaire. Sa saveur est amère: son odeur, qui a de l'analogie avec celle du chlore, rappelle l'odeur de la mer; il colore la peau et d'autres tissus en jaune. Il ne forme pas, comme le chlore et le brome, un hydrate défini; il est pourtant assez soluble dans l'eau $\left(\text{qui en prend environ } \frac{1}{7000}\right)$ pour la colorer en brun clair. Il se dissout par contre très-bien dans un grand nombre d'autres liquides, par exemple l'éther. La solution aqueuse des iodures ou de l'acide iodhydrique dissout aussi l'iode; il en est de même du chloroforme, du sulfure de carbone, de la benzine, qui donnent des solutions violettes très-belles. L'iode se combine directement à presque tous les corps simples ou composés qui s'unissent au chlore et au brome, mais généralement avec une intensité moindre. Son union avec le phosphore et avec l'antimoine est pourtant accompagnée de lumière.

L'iode jouit de la propriété caractéristique de colorer l'amidon en bleu foncé, en formant probablement une combinaison particulière. Cette coloration disparaît lorsque l'on élève la température vers 100°. Mais elle reparaît de nouveau après le refroidissement, quoique d'une manière moins intense; si la température a atteint 100° et s'y est maintenue pendant quelque temps, la coloration peut ne pas réapparaître par le refroidissement.

L'iode et sa solution aqueuse ne possèdent pas de pouvoir décolorant, ou seulement à un degré très-faible. Comme le chlore et le brome, l'iode

Digitized by Google

peut se substituer à l'hydrogène, atome pour atome, dans beaucoup de combinaisons, par exemple dans l'aniline :

$$C^6H^7Az + I^2 = C^6H^6IAz.IH.$$

Acide iodhydrique.

Symbole, HI. — Poids moléculaire, 128. — Densité, 64. — Volume moléculaire [□□].

85. Cet acide se produit dans les circonstances analogues à celles qui donnent naissance aux acides chlorhydrique et bromhydrique :

α. Par l'action de l'acide phosphorique ou de l'acide sulfurique étendu sur un iodure, de préférence sur l'iodure de baryum :

$$BaI^2 + H^2SO^4 = 2HI + BaSO^4.$$

On sépare par filtration la liqueur qui renferme l'acide iodhydrique, du précipité barytique. Un excès d'acide sulfurique occasionnerait la décomposition de l'acide iodhydrique formé ; il faut par conséquent employer ces deux corps dans le rapport de leurs poids moléculaires.

β. L'acide iodhydrique peut prendre naissance lorsqu'on dirige un mélange d'hydrogène et de vapeur d'iode à travers un tube chauffé au rouge, ou sur du noir de platine légèrement chauffé.

γ. Il se forme également par l'action de l'eau sur certains iodures, notamment sur le triiodure de phosphore ; on peut produire cette décomposition en faisant agir l'iode sur le phosphore en présence de l'eau ; l'iodure de phosphore se détruit à mesure qu'il se forme, en donnant de l'acide iodhydrique et de l'acide phosphoreux :

$$PI^3 + 3H^2O = 3HI + H^3PO^3.$$

Un des meilleurs moyens pour obtenir l'acide iodhydrique consiste à chauffer dans une cornue de l'iodure de potassium avec de l'iode, du phosphore et de l'eau :

$$2KI + P + 5I + 4H^2O = 7HI + K^2HPO^4.$$

δ. On l'obtient en outre par l'action de l'iode sur certains composés hydrogénés. Ainsi on l'obtient très-facilement en solution lorsque l'on dirige un courant d'hydrogène sulfuré sur de l'iode placé dans l'eau.

$$I^2 + H^2S = 2HI + S.$$

Lorsqu'au lieu de gaz hydrogène sulfuré on emploie le persulfure

Digitized by Google

d'hydrogène liquide ; on obtient un liquide brun jaunâtre, décomposable par l'eau. Si l'on opère cette décomposition par l'eau dans un tube scellé et coudé, on peut très-bien condenser en un liquide mobile, dans une des branches, le gaz acide iodhydrique qui se dégage dans l'autre :

$$I^2 + H^2S^2 = 2HI + S^2.$$

86. La meilleure manière de recueillir le gaz acide iodhydrique est de le recueillir comme le chlore sec, par déplacement d'air. On ne peut pas le recueillir sur l'eau à cause de sa grande solubilité, ni sur le mercure, car il l'attaque très-rapidement. C'est un gaz incolore, d'une odeur et d'une saveur très-amères, il rougit très-fortement le tournesol, fume à l'air humide et est extrêmement soluble dans l'eau. L'acide iodhydrique liquéfié a une couleur jaunâtre ; il se solidifie à — 55°. L'acide iodhydrique gazeux ou en solution dans l'eau est décomposé par le potassium, le zinc, le fer, l'argent et par d'autres métaux ; il se dégage de l'hydrogène et il se forme un iodure métallique. Le chlore, le brome, l'acide azotique, l'acide hypochloreux et tous les agents oxydants, en général, décomposent l'acide iodhydrique en mettant de l'iode en liberté. L'acide sulfurique et même l'anhydride sulfureux agissent également comme oxydants :

$$H^2SO^4 + 2HI = H^2SO^3 + H^2O + I^2.$$
$$SO^2 + 4HI = S + 2H^2O + I^4.$$

Les substances organiques peuvent opérer la même oxydation, par exemple :

$$\underbrace{C^3H^6O^3}_{\text{Acide lactique.}} + 2HI = \underbrace{C^3H^6O^2}_{\text{Acide propionique.}} + I^2 + H^2O \quad \text{(Lautemann)}$$

aussi l'acide iodhydrique en solution concentrée est-il fréquemment utilisé pour produire des réductions.

Il peut en outre se fixer sur certains radicaux diatomiques, tels que l'amylène, et produire ainsi des corps très-intéressants au point de vue de l'isomérie ; ces corps en effet qui peuvent être considérés comme des iodhydrates de radicaux diatomiques sont isomères avec les iodures de radicaux monoatomiques ou éthers iodhydriques :

$$\underbrace{C^5H^{10}}_{\text{Amylène.}} + HI = \underbrace{C^5H^{10}HI}_{\text{Iodhydrate d'amylène.}} \quad \text{(Wurtz)}$$

La solution d'acide iodhydrique se décompose spontanément, en iode

Digitized by Google

et hydrogène : l'iode qui se sépare reste dissous dans l'acide iodhydrique formé en le colorant en brun foncé. Au contact de l'air cette décomposition est encore plus rapide parce que l'hydrogène de l'acide peut former de l'eau avec l'oxygène de l'air. La solution d'acide iodhydrique, au maximum de concentration, est incolore et fume fortement à l'air. Sa densité est égale à 1,7 ; elle bout vers 125° et peut être distillée sans décomposition.

Iodures.

87. Ces sels appartiennent à la même classe que les chlorures et les bromures, auxquels ils ressemblent par leurs propriétés et par leur mode de production. Ils sont, en général, moins volatils, moins solubles et plus décomposables. Les iodures des métaux pesants, surtout ceux de thallium, de plomb et de mercure, se distinguent par des couleurs très-vives. Les iodures d'étain, d'antimoine et d'arsenic sont décomposables par l'eau, à la température ordinaire, comme les chlorures et bromures correspondants. Les iodures hydratés de magnésium, de zinc et d'aluminium se décomposent par la chaleur, comme les chlorures et les bromures, en donnant de l'oxyde et l'hydracide correspondant. Les iodures de palladium, de platine et d'or, se décomposent au rouge ; il en est de même de l'iodure d'argent qui se distingue en cela du chlorure et du bromure d'argent. Tous les iodures, sauf les iodures alcalins et alcalino-terreux sont décomposés au rouge par l'hydrogène. Ils sont également décomposés par l'oxygène, au rouge, sauf l'iodure de plomb, l'iodure de bismuth et le proto-iodure de thallium. Tous les iodures sont décomposé par la plupart des acides minéraux, en donnant soit de l'acide iodhydrique, comme par l'emploi de l'acide phosphorique ou de l'acide sulfurique étendu, soit, le plus souvent, de l'iode libre. Dans ce dernier cas, il y a fréquemment oxydation, comme par l'emploi de l'acide sulfurique concentré, de l'acide azotique, de l'acide chlorique ou iodique. L'acide chlorhydrique en dissolution attaque à peine les iodures. Le chlore et le brome en séparent l'iode que l'on peut très-facilement reconnaître par la coloration bleue qu'il communique à l'empois d'amidon (amidon traité par l'eau bouillante) où à la coloration violette qu'il communique au sulfure de carbone en s'y dissolvant. Un excès de chlore détruit de nouveau la couleur bleue de l'iodure d'amidon. Les solutions aqueuses d'iodure peuvent dissoudre de grandes quantités d'iode qui leur communique alors une couleur brun foncé.

88. On obtient les iodures comme les chlorures et les bromures :

α. Par l'action directe de l'iode sur un métal ; c'est ainsi que l'on

Digitized by Google

prépare généralement les iodures de mercure, de fer et de zinc;

β. Par l'action de l'iode sur certains oxydes, hydrates ou carbonates métalliques. L'iode déplace l'oxygène des oxydes de potassium, de sodium, de baryum, de calcium, au rouge; il décompose de même l'oxyde d'argent à froid. Lorsqu'on traite des solutions d'alcalis caustiques ou carbonatés par de l'iode, on obtient un mélange d'iodures et d'iodates ; ces derniers se transforment en iodures par la calcination. Lorsqu'on traite le peroxyde de baryum par de l'iode et de l'eau, il se décompose en donnant de l'iodure de baryum et un abondant dégagement d'oxygène :

$$BaO^2 + I^2 = BaI^2 + O^2.$$

γ. Les iodures se forment encore par l'action de certains métaux, potassium, zinc, fer, sur l'acide iodhydrique, en prenant la place de l'hydrogène.

δ. En saturant l'acide iodhydrique par les oxydes, hydrates ou carbonates. Les peroxydes agissent sur l'acide iodhydrique en mettant de l'iode en liberté : on a vu qu'ils agissent d'une manière analogue sur les acides chlorhydrique et bromhydrique. Tous les iodures, traités par un peroxyde en présence d'acide sulfurique, donnent de l'iode.

ε. Les iodures insolubles se forment par double décomposition entre un iodure alcalin et un sel métallique en solution. On obtient ainsi les iodures de plomb, d'argent, de thallium, d'or, de mercurosum (précipité jaune verdâtre), de mercuricum (précipité rouge écarlate), de cuprosum (précipité blanc verdâtre), de bismuth, de platine (précipité brun), de palladium (précipité noir). Les iodures des métaux électropositifs se combinent avec les iodures électronégatifs pour donner des sels doubles cristallisables.

Combinaisons oxygénées de l'iode.

89. D'après les analogies, l'iode devrait former les séries suivantes d'acides et d'oxydes ou d'anhydrides :

HI	Acide iodhydrique.	I	Iode.
HIO	Acide hypo-iodeux	I^2O	Anhydride hypo-iodeux.
		I^2O^3	Oxyde d'iode.
HIO^2	Acide iodeux	I^2O^5	Anhydride iodeux.
		I^2O^4	Peroxyde d'iode.
HIO^5	Acide iodique.	I^2O^5	Anhydride iodique.
		I^2O^6	Superoxyde d'iode.
HIO^4	Acide periodique	I^2O^7	Anhydride periodique.

Digitized by Google

L'acide hypo-iodeux est imparfaitement connu, mais son existence paraît démontrée. On connaît beaucoup mieux les acides iodique et periodique et leurs anhydrides. Les expériences de M. Millon ont rendu très-probable l'existence du peroxyde d'iode. Il existe aussi quelques données concernant l'oxyde d'iode et l'acide iodeux.

Acide hypo-iodeux et ses sels.

[89*a*. Quand on dissout l'iode dans un alcali étendu, la solution conserve en partie l'odeur de l'iode; elle est jaune et colore l'amidon en bleu. On observe un fait analogue en dissolvant le chlorure d'iode ICl^3 dans l'eau, la solution brune qui paraît renfermer de l'iode libre, ne colore pas l'amidon, tandis que la coloration apparaît, quand on neutralise la solution par un alcali, et pourtant la solution aqueuse brune cède de l'iode quand on l'agite avec de la benzine, et il reste alors en solution de l'acide iodique; c'est lui qui empêche la réaction de l'amidon sur l'iode.

On admet que la solution primitive, comme celle de l'iode dans un alcali renferme un oxyde particulier I^6O, qui représente de l'anhydride hypo-iodeux I^2O plus de l'iode I^4; or, cet anhydride hypo-iodeux, où l'acide IHO empêche la réaction de l'iode; lorsqu'on enlève I^4, l'acide hypo-iodeux ne peut plus exister et se transforme en acide iodique et et acide iodhydrique. En outre, la solution d'un hypo-iodite est décomposée par l'iodure de potassium : $KI+IKO=K^2O+I^2$, c'est pourquoi l'iode ne se dissout pas entièrement dans un alcali étendu. (Lenssen et Lœwenthal.)]

Anhydride et acide iodiques, iodates.

90. **Anhydride iodique.** — Symbole, I^2O^5. — Poids moléculaire, 334. — On obtient cette combinaison en chauffant l'acide iodique à 170° :

$$2HIO^3=H^2O+I^2O^5.$$

C'est une masse cristalline blanche, se décomposant à la température de l'huile bouillante en iode et oxygène.

91. **Acide iodique.** — Symbole, IHO^3. — Poids moléculaire, 176. — On peut obtenir cet acide :

α. Par l'action de l'eau sur son anhydride :

$$I^2O^5+H^2O=2IHO^3;$$

β. Par l'action de certains acides sur les iodates : par exemple, de l'acide sulfurique sur son équivalent d'iodate de baryum;

Digitized by Google

γ. En traitant l'iode par l'acide azotique concentré et bouillant, évaporant à sec, redissolvant dans l'eau et faisant cristalliser;

δ. Par l'action du chlore sur l'iode en présence de l'eau :

$$I + Cl^5 + 3H^2O = HIO^5 + 5HCl;$$

on se débarrasse de l'acide chlorhydrique par de l'oxyde d'argent, l'acide iodique cristallise après évaporation en tables hexagonales transparentes, blanches ou jaunâtres. Cette solution aqueuse se conserve sans altération si elle n'est pas en présence de substances désoxydantes. Cet acide est un agent oxydant énergique, chauffé avec des corps combustibles, il se décompose rapidement, mais sans explosion. L'hydrogène sulfuré, l'acide sulfureux, les phosphites, ainsi que les sels stanneux et la plupart des agents de réduction le décomposent en mettant de l'iode en liberté. Certaines substances organiques agissent de même, notamment la morphine. Par la chaleur, il se décompose d'abord en eau et anhydride, et ce dernier donne ensuite de l'iode et de l'oxygène.

L'acide iodique et l'acide iodhydrique se décomposent mutuellement en produisant de l'eau et de l'iode libre :

$$5HI + HIO^5 = 3H^2O + I^6.$$

92. **Iodates.** — Ces sels se forment comme les chlorates et les bromates :

α. En saturant l'acide iodique par une base;

β. En ajoutant de l'iode à un oxyde, hydrate ou carbonate soluble et séparant l'iodure formé en même temps et qui est beaucoup plus soluble :

$$6KHO + I^6 = 3H^2O + 5KI + KIO^5.$$

La séparation se fait plus facilement en employant l'alcool, qui dissout l'iodure et laisse l'iodate insoluble;

γ. En dissolvant de l'iode dans un alcali, traitant la solution par le chlore et en séparant les produits par cristallisation.

$$6KHO + I + Cl^5 = 3H^2O + 5KCl + KIO^5;$$

δ. En ajoutant de l'iode à une solution d'un chlorate additionnée d'une goutte d'acide azotique; l'iode prend la place du chlore qui est mis en liberté :

$$KClO^5 + I = KIO^5 + Cl.$$

Les iodates sont peu solubles. Quelques-uns d'entre eux se décompo-

Digitized by Google

sent par la chaleur, comme les chlorates et bromates, en abandonnant de l'oxygène et laissant de l'iodure $KIO^3 = KI + O^3$. D'autres se décomposent, à la manière des chlorates et bromates correspondants, en perdant de l'oxygène, de l'iode et en laissant un résidu d'oxyde :

$$Mg(IO^3)^2 = MgO + I^2 + O^5.$$

Comme les chlorates et les bromates, les iodates font explosion, par la chaleur ou la percussion, quand on les mélange avec des corps combustibles. Leurs solutions sont généralement décomposées par les agents réducteurs, en donnant de l'iode libre.

Il existe des iodates acides intéressants au point de vue théorique parce qu'ils sont un exemple d'anhydrosels d'acides monobasiques. On connaît les iodates potassiques suivants :

KIO^3 ou $\left.\begin{matrix} IO^2 \\ K \end{matrix}\right\} O^3$ iodate de potassium ordinaire.

$2(KIO^3).I^2O^5$ ou $\left.\begin{matrix} (IO^2)^5 \\ K^2 \end{matrix}\right\} O^5$ anhydro-biiodate de potassium.

$KIO^3.I^2O^5$ ou $\left.\begin{matrix} (IO^2)^3 \\ K \end{matrix}\right\} O^2$ anhydro-triiodate de potassium.

[92 *a*. L'existence de ces anhydrosels qui n'ont pas leurs correspondants parmi les chlorates et les bromates et qui n'ont leurs analogues que dans les sels des acides polybasiques, s'accorde, avec l'existence du trichlorure d'iode, pour faire envisager l'iode comme un élément tribasique.

D'autres faits viennent encore plus directement à l'appui de cette manière de voir; c'est l'existence de certains dérivés organiques découverts par M. Schützenberger et dans lesquels l'iode occupe en réalité la place de 3 atomes d'hydrogène. Tel est l'acétate d'iode,

$$C^6H^9IO^6 = \left.\begin{matrix} 3C^2H^3O \\ I''' \end{matrix}\right\} O^5.$$

Tandis que l'acide chlorique peut être envisagé comme $\left.\begin{matrix} (ClO^2)' \\ H \end{matrix}\right\} O$, l'existence des anhydro-iodates peut faire admettre l'existence d'un acide iodique tribasique, dont l'acide iodique ordinaire serait un anhydride, de la même manière que le glycide est un anhydride de la glycérine.

$\left.\begin{matrix} (C^3H^4)'' \\ H^2 \end{matrix}\right\} O^2$ (Glycide) $= \left.\begin{matrix} (C^3H^5)''' \\ H^3 \end{matrix}\right\} O^3$ (Glycérine) $- H^2O.$

$\left.\begin{matrix} (IO^2)' \\ H \end{matrix}\right\} O$. (Ac. iodique monobasique). $= \left.\begin{matrix} (IO)''' \\ H^3 \end{matrix}\right\} O^3$ (Ac. iodique tribasique?) $- H^2O.$

Digitized by Google

Les anhydro-iodates correspondent donc à des acides dérivés, par élimination d'eau, d'un acide iodique condensé. De même que l'acide sulfurique donne un anhydride correspondant à l'anhydrosulfate de potassium $\left.\begin{matrix}(SO^2)''\\H^2\end{matrix}\right\}O^5$, ou que le glycol donne des alcools polyéthyléniques et la glycérine des polyglycérines, on peut faire dériver de acide iodique tribasique, par condensation et par élimination d'eau, une série d'acides, par exemple,

$$3\left.\begin{matrix}(IO)'''\\H^3\end{matrix}\right\}O^5 - 4H^2O = \left.\begin{matrix}3(IO)'''\\H\end{matrix}\right\}O^5 \text{ ou } \left.\begin{matrix}3(IO^2)'\\H\end{matrix}\right\}O^2$$

$$4\left.\begin{matrix}(IO)'''\\H^3\end{matrix}\right\}O^5 - 5H^2O = \left.\begin{matrix}4(IO)'''\\H^3\end{matrix}\right\}O^7 \text{ ou } \left.\begin{matrix}4(IO^2)'\\H^2\end{matrix}\right\}O^5$$

Le premier de ces acides correspond à l'anhydrotriiodate, $\left.\begin{matrix}3(IO)'''\\K\end{matrix}\right\}O^5$, et le second, à l'anhydrobiiodate, $\left.\begin{matrix}4(IO)'''\\K^2\end{matrix}\right\}O^7$.

Ces sels et ceux de sodium ont été analysés par Serullas et par Penny.]

Acide et anhydride periodiques, et periodates.

93. **Anhydride periodique.** — Symbole, I^2O^7. — Poids moléculaire, 366. — Lorsqu'on chauffe à 160° l'acide periodique, il perd les éléments de l'eau et se transforme en une masse cristalline blanche qu'on regarde comme l'anhydride periodique; ce dernier, chauffé plus fort, perd d'abord de l'oxygène pour passer à l'état d'anhydride iodique et pour se décomposer finalement en oxygène et iode.

94. **Acide periodique.** — Symbole, HIO^4. — Poids moléculaire, 192.

α. Cet acide se forme en traitant son anhydride par l'eau :

$$I^2O^7 + H^2O = 2HIO^4.$$

β. En traitant un periodate, de préférence celui de plomb, par l'acide sulfurique, en évitant d'ajouter un excès de ce dernier :

$$Pb''(IO^4)^2 + H^2SO^4 = PbSO^4 + 2HIO^4.$$

γ. L'acide periodique a une tendance particulière à former des sels basiques, et lorsqu'on traite quelques-uns d'entre eux, par exemple celui d'argent, par l'eau bouillante, ils se transforment en sels basiques insolubles et acide periodique libre :

δ. On obtient enfin cet acide en traitant l'acide perchlorique par l'iode; ce dernier chasse le chlore de ses combinaisons oxygénées et s'y substitue :

$$HClO^4 + I = HIO^4 + Cl.$$

Digitized by Google

L'acide periodique est incolore, il cristallise en prismes rhomboïdaux droits, très-solubles dans l'eau, déliquescents, mais se conservant bien dans un air sec. Ils fondent à 136° et se décomposent à 160° en eau et anhydride. Solide ou en solution, il agit comme un oxydant énergique, en mettant généralement de l'iode en liberté.

95. **Periodates.** — On peut les préparer :

α. En saturant l'acide par une base.

β. On prépare en général le periodate de sodium en dissolvant l'iodate de sodium dans de la soude caustique et faisant passer un courant de chlore dans la solution ; le periodate peu soluble se sépare par l'évaporation.

$$NaIO^3 + 2NaHO + Cl^2 = NaIO^4 + H^2O + 2NaCl.$$

Avec ce sel on prépare facilement, par double décomposition, tous les periodates insolubles ; beaucoup d'entre eux se précipitent à l'état de sel basique. Il est remarquable de voir que, tandis que l'acide iodique a une tendance marquée à former des anhydrosels acides, l'acide periodique tend à former, au contraire, des sels basiques. On peut attribuer la formation de ces derniers au remplacement de l'eau de cristallisation par un oxyde métallique :

$IO^4H.\ 2H^2O$ Acide periodique.
$IO^4K.\ 2H^2O$ Periodate de potassium (monobasique).
$IO^4.Ba''HO.H^2O$ Periodate basique de baryum (bibasique).

dérivés du type eau 3 fois condensé :

$$\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O \qquad \left.\begin{matrix}(IO^3)'\\Ba''\end{matrix}\right\}O$$

$$\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O \qquad \left.\begin{matrix}\\H\end{matrix}\right\}O$$

$$\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O \qquad \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O$$

Il existe un periodate tribasique de plomb qu'on peut rapporter à 2 molécules d'acide iodique cristallisé, dérivé de 6 molécules d'eau :

$2(IO^4)H^3.\ 4H^2O$
$2(IO^4)Pb''.\ 2Pb''O.2H^2O$. Periodate tribasique de plomb.

La plupart des periodates sont insolubles ou fort peu solubles. Chauffés, ils donnent de l'oxygène et de l'iodure métallique ou bien de l'oxygène, de l'iode et un résidu d'oxyde métallique, ou, enfin, un mélange d'oxyde et d'iodure. Ils détonent lorsqu'on les chauffe avec un corps combustible.

Digitized by Google

Chlorures et bromures d'iode.

96. **Protochlorure d'iode.** — Symbole, ICl. — Poids moléculaire, 162,5. — Cette combinaison est peu importante. Elle se forme en traitant l'iode par du chlore jusqu'à ce qu'il se forme un composé liquide. On l'obtient également en distillant de l'iode avec du chlorate de potassium. C'est un liquide brun foncé, très-soluble dans l'eau, et se décomposant par la chaleur en iode libre et trichlorure.

Trichlorure d'iode. — Symbole, ICl^3. — Poids moléculaire, 233,5. — Ce chlorure se forme par l'action prolongée d'un excès de chlore sur l'iode sec, ou par l'action de l'acide chlorhydrique sur l'acide iodique. Il cristallise en aiguilles jaune orange solubles dans l'eau. Cette solution fournit, lorsqu'on la sature par un alcali, du chlorure et de l'iodate alcalins.

[Les chlorures d'iode abandonnent facilement leur chlore à d'autres substances. On prépare par exemple l'acide chloracétique en dissolvant de l'iode dans de l'acide acétique et traitant la solution par un excès de chlore, sans que la lumière soit nécessaire comme dans les circonstances ordinaires. Comme l'iode est constamment remis en liberté, il suffit de la présence d'une petite quantité de ce corps pour chlorurer une portion considérable d'acide acétique (H. Müller).

On a également signalé l'existence d'un tétrachlorure d'iode ICl^4 ou I^2Cl^8 cristallisé en octaèdres rouges et provenant de la décomposition du proto-iodure $8ICl = I^6 + I^2Cl^8$. Ces cristaux sont très-déliquescents. (Kaemmerer.)]

Bromures d'iode. — Le brome forme avec l'iode une combinaison cristalline, volatile, qui est probablement le protobromure IBr; par l'action d'un excès de brome, on obtient un liquide brun foncé soluble dans l'eau et constituant sans doute le pentabromure IBr^5.

IV. FLUOR.

Symbole, Fl. — Poids atomique, 19. — Densité, 19 (?). — Volume de l'atome □ (?).

97. Les sources principales du fluor sont deux minéraux bien cristallisés, le spath fluor ou fluorure de calcium et la cryolithe (fluorure d'aluminium et de sodium). Le fluorure de cérium se rencontre également à l'état de pureté, mais il est très-rare. On rencontre en outre le fluor comme partie constituante de certains autres minéraux plus complexes, comme l'yttrocérite, l'apatite, la lépidolite, la hornblende. D'après les recherches de M. Wilson et de M. Niklès, le fluor se trouve

Digitized by Google

très-répandu dans la nature ; il existe dans les feldspaths, dans les roches plutoniques, dans les os, les dents, ainsi que dans les liquides animaux, urine, sang, lait ; enfin on l'a rencontré également dans la tige des graminées et des équisétacées.

On n'a que des données très-incertaines sur le fluor libre, si même on est en réalité parvenu à l'isoler, en raison de l'énergie de ses affinités chimiques. Il paraît être gazeux et correspondre assez exactement au chlore, par ses propriétés, avec cette différence que ses affinités sont beaucoup plus puissantes. Il se distingue surtout par la rapidité avec laquelle il agit sur les silicates, notamment sur le verre, de sorte que l'on ne peut le manier ni le recueillir dans des vases de verre.

Les recherches les plus récentes sur l'isolement du fluor sont dues à M. Fremy qui a soumis le fluorure de potassium fondu à l'électrolyse et en a obtenu un gaz qui attaque rapidement le platine, décomposant l'eau avec formation d'acide fluorhydrique et se substituant à l'iode dans ses combinaisons. Le même gaz a été obtenu par M. Fremy et par quelques autres chimistes, en faisant agir, à une température élevée, l'oxygène sur les fluorures. Les frères Knox ont employé pour leurs expériences des vases de spath fluor, composé déjà saturé de fluor et ne pouvant par conséquent pas être attaqué par ce gaz.

Acide fluorhydrique.

SYMBOLE, HFl. — POIDS MOLÉCULAIRE, 20. — DENSITÉ, 10 (?). — VOLUME MOLÉCULAIRE □□ (?).

98. — *α*. On obtient ce gaz par l'action de l'acide sulfurique sur le fluorure de calcium. La réaction est analogue à celle qui donne naissance à l'acide chlorhydrique :

$$CaFl^2 + H^2SO^4 = 2HFl + CaSO^4.$$

On mélange le fluorure de calcium, finement pulvérisé, avec l'acide sulfurique, de manière à en faire une bouillie que l'on chauffe dans une cornue de plomb ou de platine munie d'un tube en U, de même métal, pour servir de récipient. Celui-ci étant entouré d'un mélange réfrigérant, il s'y condense en acide aqueux très-concentré. Ce dernier, traité par de l'anhydride phosphorique, lui cède son eau en dégageant un gaz que l'on peut recueillir sur le mercure.

D'après M. Fremy, l'anhydride phosphorique n'agit néanmoins que d'une manière incomplète. On obtient une solution aqueuse d'acide fluorhydrique en recueillant dans l'eau le gaz qui se dégage du mélange d'acide sulfurique et de fluorure de calcium ; cette solution doit se faire et se conserver dans des vases de plomb ou de gutta-percha.

Digitized by Google

β. La meilleure manière d'obtenir l'acide fluorhydrique gazeux anhydre consiste à calciner le fluorhydrate de fluorure de potassium.

$$KFl,HFl = KFl + HFl.$$

γ. L'hydrogène, en agissant au rouge sur le fluorure de plomb ou sur d'autres fluorures donne naissance à de l'acide fluorhydrique, de même qu'il produit de l'acide chlorhydrique en agissant sur les chlorures correspondants :

$$PbFl^2 + H^2 = 2HFl + Pb.$$

δ. Enfin l'acide fluorhydrique se forme par la décomposition de certains fluorures par l'eau. Le fluorure de silicium, par exemple, se décompose en acides silicique et ydrofluosilicique

$$3SiFl^4 + 3H^2O = 2(2HFl, SiFl^4) + H^2SiO^3$$

l'acide hydrofluosilicique, à son tour, se décompose peu à peu en acide fluorhydrique qui reste en solution et en fluorure de silicium qui se dégage.

99. Le gaz acide fluorhydrique est incolore, très-acide, fumant fortement à l'air humide et très-soluble dans l'eau. Rigoureusement sec, il agit très-peu sur le verre. D'après M. Fremy, il se condense à — 20° en un liquide mobile qui se combine à l'eau avec une grande énergie, répand d'épaisses fumées à l'air et attaque profondément le verre.

L'acide aqueux concentré est un liquide incolore, mobile, bouillant à + 15°. Ses vapeurs sont extrêmement corrosives. Le liquide lui-même est un agent très-énergique. Il se combine avec une plus grande quantité d'eau, en faisant entendre un sifflement et avec une augmentation notable de température. L'acide le plus concentré possible a pour densité 1,06, tandis que celui dont la densité est la plus forte, c'est-à-dire 1,15, est plus faible et correspond à la formule HFl,2H²O. Cette combinaison bout à 120° et distille sans altération.

L'acide fluorhydrique aqueux dissout beaucoup de métaux, avec dégagement d'hydrogène. Il dissout la silice et plusieurs autres anhydrides insolubles dans tous les autres agents ; il attaque rapidement le verre, en le dissolvant. On utilise cette propriété pour la gravure sur verre, en recouvrant celui-ci de cire ou d'un vernis qu'on enlève avec un burin, sur les parties du verre qui doivent être attaquées ; les traits ainsi gravés sont mats ou transparents, suivant qu'on a fait agir sur le verre mis à nu des vapeurs d'acide fluorhydrique, ou ce même acide en liqueur. La gravure sur verre, par ce procédé, était déjà pratiquée à Nuremberg, au dix-septième siècle. L'acide fluorhydrique aqueux a

Digitized by Google

été obtenu en premier lieu par Scheele, et c'est à Gay-Lussac et Thenard qu'on doit la connaissance de l'acide anhydre.

Fluorures.

100. On obtient les fluorures par différents moyens correspondants à ceux qui produisent les chlorures, bromures et iodures.

α. En traitant certains métaux, potassium, sodium, zinc, fer, par l'acide fluorhydrique. Au lieu d'acide fluorhydrique, on peut employer un florure métallique, dans lequel on remplace le métal par un autre.

$$2Sb + 3HgFl^2 = 2SbFl^3 + 3Hg.$$

β. En traitant les oxydes, hydrates ou carbonates métalliques par l'acide fluorhydrique. Si le fluorure formé est volatil, on peut employer l'acide fluorhydrique à l'état naissant, en attaquant le fluorure de calcium par de l'acide sulfurique :

$$SnO^2 + 2CaFl^2 + 2H^2SO^4 = 2H^2O + SnFl^4 + 2CaSO^4.$$

γ. Les fluorures insolubles de plomb, de baryum, de calcium peuvent être obtenus par précipitation, à l'aide d'un fluorure soluble :

$$Pb(AzO^3)^2 + 2KFl = 2KAzO^3 + PbFl^2.$$

Le fluorure de calcium précipité est très-transparent et son indice de réfraction est tellement rapproché de celui de l'eau, qu'on peut à peine le distinguer lorsqu'il est en suspension dans ce liquide; une addition d'ammoniaque le fait apparaître immédiatement.

Les fluorures n'ont encore été qu'incomplètement étudiés; on peut les diviser en plusieurs groupes comme les chlorures, bromures et iodures. La plupart des fluorures sont facilement fusibles; ceux des éléments électronégatifs sont volatils. Le fluorure de calcium qui a donné lieu à la découverte du fluor doit son nom de spath *fluor* à sa fusibilité qui l'a fait employer pour la fusion des silicates. Les fluorures ne sont pas décomposés par la calcination seule, mais sous l'influence de l'eau, ils donnent de l'acide fluorhydrique et de l'oxyde métallique. Ils sont décomposés avec dégagement d'acide fluorhydrique, par les acides sulfurique, azotique, chlorhydrique et phosphorique. Les fluorures alcalins et celui d'argent sont aisément solubles dans l'eau; la plupart des autres fluorures sont insolubles ou fort peu solubles. Les solutions de fluorures se décomposent par l'évaporation; il s'en sépare des cristaux qui sont le fluorure primitif combiné à de l'acide fluorhydrique, tandis qu'un excès d'alcali reste en solution. On ne

Digitized by Google

peut pas conserver la solution des fluorures dans des vases de verre, car ceux-ci sont attaqués. Beaucoup de fluorures électronégatifs se combinent aux autres fluorures pour former des sels doubles bien définis. L'acide fluorhydrique lui-même se combine, comme on l'a vu, avec les fluorures métalliques pour former des sels acides, solubles dans l'eau, à réaction acide.

On ne connaît pas de combinaison oxygénée du fluor ou de l'acide fluorhydrique.

V. GÉNÉRALITÉS SUR LE GROUPE DES CORPS HALOGÈNES

101. **Fluor, Chlore, Brome** et **Iode.** — Ces quatre corps simples ont une propriété commune, qu'ils ne partagent avec aucun autre élément connu, c'est de se combiner directement à l'hydrogène, atome par atome, ou, à l'état de gaz, volume à volume. Les combinaisons qui en résultent ont lieu en outre sans condensation, et forment des acides énergiques ayant une grande analogie de propriétés. Ils sont tous gazeux et liquéfiables, fument tous à l'air, sont tous extrêmement solubles et résultent de réactions analogues. Le chlore, le brome et l'iode offrent un exemple remarquable d'analogies chimiques variant graduellement. Le fluor s'écarte de ces trois corps par certaines particularités. Les poids atomiques de ces éléments, qui représentent également leur densité par rapport à l'hydrogène pris pour unité, présentent des relations numériques importantes :

Cl	35.5	Valeur moyenne $= \frac{242.5}{5} = 80,3$
Br	80.0	
I	127.0	
Somme	242.5	Différence moyenne = 44?

Le poids atomique du fluor est un peu plus de la moitié de celui du chlore. Le chlore, à la température ordinaire, est gazeux, le brome liquide, l'iode solide. Le chlore liquide bout à — 60°; le brome à 63°, l'iode à 175°. Leur transparence va en diminuant dans le même ordre; le chlore liquide est transparent; le brome ne l'est qu'en couche mince; l'iode liquide est opaque. L'iode solide a presque l'opacité, l'éclat et la couleur d'un métal. Le gaz chlore est jaune; l'iode en vapeur est violet et la vapeur de brome a une couleur intermédiaire, rouge orange. La densité de chlore liquide est égale à 1,33; celle du brome, à 2,97 et celle de l'iode solide, à 4,95. En divisant ces densités par le poids atomique, on voit que le volume atomique de ces trois corps, les deux premiers à l'état liquide, le second à l'état solide, est sensiblement le même et égal à 26. Le brome et l'iode ont à peu près la même chaleur atomique,

Digitized by Google

savoir 6, 7 et 6, 8. Les quatre éléments halogènes ont, à l'état de liberté, de puissantes affinités; celles du fluor sont les plus énergiques. Le degré d'affinité de ces différents corps se manifeste par la puissance avec laquelle ils retiennent l'hydrogène ou les métaux auxquels ils sont combinés. L'acide iodhydrique est assez instable et est décomposé par le chlore et par le brome. L'acide bromhydrique est plus stable; il est décomposé par le chlore, mais il résiste à l'action de l'iode. L'acide chlorhydrique, enfin, s'obtient très-facilement par l'union directe de ses éléments, à la température ordinaire; il est très-stable et résiste à l'action du brome et de l'iode. La tendance du brome à s'unir aux métaux très-basiques est plus puissante que celle de l'iode, plus faible que celle du chlore. Il s'ensuit, par exemple, que le bromure d'argent et l'iodure de potassium se décomposent mutuellement pour donner de l'iodure d'argent et du bromure de potassium; de même, le chlorure d'argent, traité par le bromure ou par l'iodure de potassium cède son chlore au potassium et se transforme en bromure ou iodure d'argent. (Field.) Le chlore, le brome et l'iode peuvent agir sur beaucoup de matières organiques par substitution équivalente à l'hydrogène, sans que les propriétés du produit dérivé soient profondément modifiées. Le fluor aussi peut, par des moyens indirects, être substitué à l'hydrogène.

Les fluorures, chlorures, bromures et iodures correspondants sont, en général, isomorphes. Nous avons vu que les chlorures, bromures et iodures d'hydrogène ou de métaux produisent un grand nombre d'oxydes analogues; on ne connaît pas de combinaisons correspondantes du fluor. Ce dernier élément se distingue du reste des trois autres du même groupe par une plus grande tendance à attaquer et à dissoudre certains anhydrides minéraux inattaquables par les autres agents, ainsi que par une tendance à former des combinaisons métalliques insolubles dans l'eau. Par contre, le fluorure d'argent est très-soluble, tandis que les chlorures, bromure et iodure d'argent sont complétement insolubles. Les fluorures, chlorures, bromures et iodures de plomb sont insolubles ou peu solubles.

102. Les quatre halogènes se distinguent par le grand nombre et la variété de sels doubles auxquels ils peuvent donner naissance. Ces sels renferment généralement un composé basique ou électropositif et un composé acide ou électronégatif; la plupart sont solubles dans l'eau, mais décomposables pas un excès d'eau ou par une ébullition prolongée. Quelques-uns d'entre eux forment de très-beaux corps, par exemple les chloromercurate, chloraurate, chloroplatinate, iodothallate de potassium. Dans quelques-uns de ces sels, on rencontre un ou plusieurs

Digitized by Google

des corps halogènes unis à un ou plusieurs métaux différents ; dans d'autres, de l'hydrogène remplace un des métaux, et il en résulte un sel acide ; le fluor surtout forme des combinaisons de cet ordre, par exemple le fluorhydrate de fluorure de potassium ; mais on connaît aussi plusieurs chlorhydrates de chlorures, tels que ceux de platine, d'or, d'étain, dont l'existence a été mise hors de doute.

La liste suivante renferme les principaux fluorures et chlorures acides ou doubles du potassium, on y a ajouté quelques bromures et iodures, dont la composition diffère de celle des chlorures ou fluorures, ainsi que quelques sels thalliques ou autres. A presque chaque sel double potassique correspond un sel double sodique ou ammonique.

PROTOCHLORURES, etc.

$KFl.HFl$
$NaFl.HFl$
$TlFl.HFl$
$HCl.AgCl$
$NaCl.AgCl$
$KI.AgI$
$2KCl.CuCl$

BICHLORURES, etc.

$2KFl.ZnFl^2$
$2KCl.ZnCl^2$
$2KCl.CdCl^2$
$2KCl.FeFl^2$
$2KCl.CuFl^2$
$2KCl.CuCl^2$
$PbCl^2.PbFl^2$
$2KBr.PbBr^2$
$2HI.PbI^2$
$2HI.HgI^2$
$2KCl.HgCl^2$
$2KCl.PdCl^2$
$2KCl.PtCl^2$
$KI.ZnI^2$

BICHLORURES, etc.

$KCl.HgCl^2$
$HI.HgI^2$
$KI.HgCl^2$
$2KI.3HgCl^2$
$KCl.2HgCl^2$
$4KI.PbI^2$
$3KI.PbI^2$
$KI.2SnI^2$
$2KCl.SnCl^2$
$SnCl^2SnI^2$

TRICHLORURES, etc.

$HFl.BoFl^3$
$KCl\ AuCl^3$
$TlCl.TlCl^3$
$TlBr.TlBr^3$
$KI.TlI^3$
$CuCl^2.2TlCl^3$
$2KCl.RoCl^3$
$2KCl.RuCl^3$
$2KCl.SbCl^3$
$2KCl.BiCl^3$
$3KCl.SbCl^3$

TRICHLORURES, etc.

$3KCl.IrCl^3$
$3KCl.TlCl^3$
$3(AzH^4)Cl.TlCl^3$
$3TlCl.TlCl^3$
$3TlBr.TlBr^3$
$3(AzH^4)Br.TlBr^3$

TÉTRACHLORURES, etc.

$2HFl.SiFl^4$
$2KFl.SiFl^4$
$2HFl.TiFl^4$
$2HCl.TiCl^4$
$2KCl.SnCl^4$
$2KCl.PtCl^4$
$2TlI.PtCl^4$
$2KCl.IrCl^4$
$2KCl.OsCl^4$

HEXACHLORURES, etc.

$4KCl.FfeCl^6$
$6KFl.FfeFl^6$
$6NaFl.AlFl^6$

Les fluorures, chlorures, etc., ont, en outre, une grande tendance à s'unir directement à une ou plusieurs molécules d'ammoniaque.

Les fluorures et les chlorures forment avec quelques phosphates et arséniates des séries de sels doubles isomorphes, qui ont pour types principaux l'apatite et la wagnérite :

$3Ca^3(PO^4)^2.CaFl^2$ $\qquad$ $Mg^3(PO^4)^2.MgFl^2$
$3Ca^3(PO^4)^2.CaCl^2$ $\qquad$ $Mg^3(PO^4)^2.MgCl^2$
$3Ca^3(PO^4)^2.Ca\left\{\begin{matrix}Fl\\Cl\end{matrix}\right\}^2$ $\qquad$ $Mg^3(PO^4)^2.Mg\left\{\begin{matrix}Fl\\Cl\end{matrix}\right\}^2$

Digitized by Google

[On peut représenter ces minéraux par des formules plus simples, en les envisageant comme des phosphofluorhydrines ou phosphochlorhydrines des hydrates

$$\left.\begin{matrix}(PO)''' \\ H^5\end{matrix}\right\} O^4 \qquad \text{et} \qquad \left.\begin{matrix}3(PO)''' \\ H^{11}\end{matrix}\right\} O^{10},$$

Ils ont pour composition :

$$\text{Wagnérite } \left.\begin{matrix}(PO)''' \\ 2Mg'' \\ Fl\end{matrix}\right\} O^5 ; \qquad \text{apatite } \left.\begin{matrix}3(PO)''' \\ 5Ca'' \\ Fl\end{matrix}\right\} O^9 ;$$

le fluor peut y être remplacé en tout ou en partie par du chlore. Ces combinaisons offrent un grand intérêt théorique. L'acide phosphorique ordinaire $\left.\begin{matrix}(PO)''' \\ H^5\end{matrix}\right\} O^5$ exige pour sa saturation par le magnésium, ou un autre métal diatomique, plus que 1 atome de ce métal, mais 2 atomes équivalant à 4 atomes d'hydrogène, seraient de trop. Le wagnérite contient 2 atomes de magnésium, pour une molécule d'acide phosphorique ; il y aurait donc une sursaturation si une atomicité de métal ne se trouvait pas satisfaite par la présence de l'atome mono-équivalent de fluor ou de chlore. L'apatite donne lieu à des considérations du même ordre. Nous voyons donc que la présence du fluor ou du chlore joue dans ces sels doubles un rôle important qui serait inexplicable si l'on envisageait ces sels dans la théorie dualistique. L'existence de ces sels doubles est en outre une preuve de la diatomicité du magnésium et du calcium. On rencontre des chlorhydrines mixtes du même genre en chimie organique. Par exemple la chlorhydrine éthylénique :

$$\left.\begin{matrix}(C^2H^4)'' \\ H \\ Cl\end{matrix}\right\} O$$

et l'acéto-chlorhydrine

$$\left.\begin{matrix}(C^2H^4)'' \\ C^2H^3O \\ Cl\end{matrix}\right\} O$$

dans lesquelles le chlore, qui peut être remplacé par du brome, sature une affinité restée libre. (Wurtz.)]

Les sels haloïdes peuvent se combiner à 1, 2, 3, 4, 5 ou 6 molécules d'eau de cristallisation.

Digitized by Google

Lorsque cette eau est remplacée, en tout ou en partie, par un oxyde métallique ou un hydrate, la combinaison est un oxychlorure, oxyiodure, etc., par exemple l'oxychlorure mercurique $HgCl^2$, $3HgO$, différents oxychlorures de plomb, etc. Ces sels se distinguent, par leurs propriétés, des composés que nous avons définis sous le nom de chloraldéhydes, tels que Cl^2SO^2 et Cl^3PO qui sont aussi des oxychlorures, mais qui se prêtent beaucoup plus facilement aux doubles décompositions.

Digitized by Google

CHAPITRE III

103. Éléments dont un atome est susceptible de se combiner à deux atomes d'hydrogène, par conséquent dans le rapport de 1 volume à 2 volumes de ce dernier. Ces éléments sont : l'oxygène, le soufre, le sélénium et le tellure. Un atome de chacun d'eux équivaut à 2 atomes d'hydrogène ou des corps halogènes. Les atomes de ces éléments sont donc biéquivalents.

I. OXYGÈNE

SYMBOLE, O. — POIDS ATOMIQUE, 16. — DENSITÉ, 16. — VOLUME DE L'ATOME □.

104. L'oxygène est l'élément le plus répandu dans la nature, il forme les huit neuvièmes de l'eau, le cinquième environ de l'air et à peu près la moitié de la silice, de la chaux et de l'alumine qui constituent en grande partie l'écorce terrestre. A part quelques exceptions, comme le sel gemme, le spath fluor, la blende, la pyrite, la galène, toutes les roches et tous les minéraux le contiennent au nombre de leurs éléments.

Indépendamment de celui qui est contenu dans l'eau qui baigne les tissus de l'organisme animal et végétal, il constitue un des principes essentiels de ces tissus et des produits qui les accompagnent. Les animaux se l'assimilent par la respiration, tandis que les plantes, sous l'influence de la lumière, le restituent à l'atmosphère qui, sans cela, en serait rapidement appauvrie. L'oxygène contenu dans l'atmosphère y est à l'état de mélange avec l'azote et quelques autres principes, mais chimiquement, il y existe à l'état de liberté. L'oxygène a été découvert en 1774 par Priestley et par Lavoisier et, un an plus tard, par Scheele.

105. A. On obtient l'oxygène par l'action d'une température plus ou

Digitized by Google

moins élevée sur certains corps oxygénés, par exemple sur les oxydes de mercure, d'argent, d'or et de platine ; sur les peroxydes d'hydrogène, de baryum, de plomb et de manganèse ; sur les chlorates, azotates, chromates, etc., de potassium ou d'autres métaux.

α. L'oxyde mercurique, comme source d'oxygène est intéressant à considérer puisqu'il a donné lieu à la découverte de ce corps important. Lorsqu'on le chauffe dans un ballon, il se décompose en vapeur de mercure qui se condense dans les parties froides de l'appareil et en oxygène qu'on peut recueillir sur l'eau :

$$HgO = Hg + O.$$

β. Le peroxyde de manganèse est une source économique d'oxygène. Lorsqu'on le porte au rouge dans des vases en fer, il se décompose en oxygène et en un oxyde inférieur :

$$3MnO^2 = Mn^3O^4 + O^2.$$

γ. Le peroxyde de baryum abandonne également, sous l'influence d'une température élevée, la moitié de l'oxygène qu'il renferme :

$$BaO^2 = BaO + O.$$

Lorsque l'on dirige un courant d'oxygène humide ou d'air sur de la baryte, celle-ci absorbe de l'oxygène pour produire du peroxyde de baryum qui, à une température plus élevée, se décompose de nouveau. En répétant, successivement les mêmes opérations on peut, comme l'a montré M. Boussingault, avec une quantité assez restreinte de baryte préparer des quantités presque indéfinies d'oxygène.

δ. Le moyen le plus commode et le plus fréquemment employé pour préparer l'oxygène, consiste à décomposer le chlorate de potassium par la chaleur. Lorsqu'on chauffe ce sel dans un vase de verre peu fusible, ou encore mieux de grès, il fond, perd finalement tout son oxygène, pour se transformer en chlorure de potassium ;

$$KClO^3 = KCl + O^3.$$

Pour que cette décomposition soit complète, on est obligé de tellement élever la température que le vase de verre que l'on emploie se ramollit assez pour que la pression qui existe dans l'appareil suffise pour y provoquer des soufflures. La température nécessaire à cette décomposition se trouve considérablement abaissée lorsque l'on mélange au chlorate un huitième environ de son poids d'un oxyde métallique; on fait usage généralement pour cela d'oxyde de cuivre, d'oxyde de fer ou de peroxyde de manganèse. Dans ces circonstances, le sel ne fond pas,

Digitized by Google

mais le gaz n'est pas en général aussi pur. Il est à remarquer que, dans cette décomposition, l'oxyde ajouté paraît agir par sa seule présence, il ne change pas de nature; il est probable qu'il se suroxyde d'abord pour perdre immédiatement l'oxygène qu'il s'est assimilé.

ε. Il existe d'autres moyens économiques pour obtenir de grandes quantités d'oxygène. Le sulfate de zinc, par exemple, qui se décompose à peu près à la même température que le peroxyde de manganèse, donne un dégagement d'oxygène mélangé d'anhydride sulfureux dont on se débarrasse facilement par un lavage dans de la potasse; il reste un résidu d'oxyde de zinc. L'acide sulfurique éprouve sous l'influence d'une température élevée une décomposition analogue et peut servir à produire économiquement de grandes quantités d'oxygène : il faut faire tomber lentement cet acide sur de la mousse de platine chauffée au rouge dans un serpentin de platine.

B. On obtient aussi l'oxygène par l'action de l'acide sulfurique sur des corps riches en oxygène, sous l'influence d'une température peu élevée; tels sont les peroxydes de manganèse et de plomb, le chromate acide et le permanganate de potassium. On utilise rarement ces réactions pour mettre de l'oxygène en liberté, mais très-fréquemment au contraire pour fournir facilement de l'oxygène à d'autres substances, c'est-à-dire pour les oxyder. C'est ainsi que l'acide chlorhydrique HCl, traité par l'acide sulfurique et le permanganate de potassium, donne de l'acide hypochloreux HClO. L'alcool C^2H^6O, sous l'influence du peroxyde de manganèse et de l'acide sulfurique, se transforme en aldéhyde C^2H^4O et eau H^2O. L'acide cuminique $C^{10}H^{12}O^2$, traité par le chromate acide de potassium et l'acide sulfurique donne de l'acide insolinique $C^9H^8O^4$, en même temps qu'une molécule d'anhydride carbonique CO^2 et deux molécules d'eau $2H^2O$. L'action de l'acide sulfurique peut s'exprimer par les équations :

$$H^2SO^4 + MnO^2 = MnSO^4 + H^2O + O$$
$$2H^2SO^4 + K^2MnO^4 = K^2Mn(SO^4)^2 + 2H^2O + 2O$$
$$4H^2SO^4 + K^2Cr^2O^7 = K^2(Cr^2)^{VI}(SO^4)^4 + 4H^2O + 3O$$

C. On peut aussi produire l'oxygène par l'électrolyse de l'eau, en faisant passer dans ce liquide, renfermant de l'acide sulfurique, de la potasse ou un sel pour le rendre conductible, un courant électrique au moyen d'électrodes de platine. L'oxygène se dégage du côté de l'électrode positive, c'est-à-dire celle qui communique avec le platine de la pile de Grove ou le charbon de la pile Bunsen. On dit en conséquence que l'oxygène est un corps électronégatif, puisqu'on admet l'attraction entre les corps électrisés en sens contraire.

Digitized by Google

D. [Un moyen très-commode et très-expéditif, pour préparer l'oxygène, repose sur l'action que le sesquioxyde de cobalt exerce sur le chlorure de chaux $Ca\left\{\begin{matrix}ClO\\Cl\end{matrix}\right.$ celui-ci cède son oxygène au sesquioxyde de cobalt pour le transformer en acide cobaltique qui, très-instable, se décompose au fur et à mesure de sa formation en mettant de l'oxygène en liberté et en repassant à l'état de sesquioxyde ; une petite quantité de ce dernier peut donc décomposer une quantité indéfinie de chlorure de chaux. On peut, pour rendre l'expérience continue, faire passer un courant de chlore dans un lait de chaux auquel on a ajouté une petite quantité d'un sel de cobalt ; on recueille immédiatement de l'oxygène. (Winckler.)]

E. Beaucoup d'autres réactions donnent naissance à de l'oxygène, mais ne se prêtent pas à sa préparation pratique. Lorsqu'on fait, par exemple, agir l'oxyde d'argent sur le peroxyde d'hydrogène (eau oxygénée), il se forme de l'eau, de l'argent métallique et de l'oxygène :

$$H^2O^2 + Ag^2O = H^2O + Ag^2 + O^2.$$

L'acide hypobromeux agit de même sur l'oxyde d'argent :

$$2HBrO + Ag^2O = 2AgBr + H^2O + O^2 \quad \text{(Dancer)}.$$

F. Enfin, lorsqu'on expose à la lumière des plantes vertes, telles que du persil, de la menthe, etc., plongeant dans de l'eau chargée d'acide carbonique, il s'en dégage de petites bulles d'oxygène. Cette expérience se fait le mieux dans une cloche remplie de gaz anhydride carbonique et renversée sur une cuve à eau, de manière que le gaz oxygène vienne se réunir à son sommet.

106. Le gaz oxygène est incolore, inodore et sans saveur. C'est le moins réfringent de tous les gaz. Il a résisté, jusqu'à présent à toutes les tentatives faites pour le liquéfier. Ses propriétés magnétiques sont analogues à celles du fer, mais très-faibles. Sa densité par rapport à l'air est comme 1105,6 est à 1000. Il est très-peu soluble dans l'eau ; 100 volumes de ce liquide n'en absorbent que 3 volumes. Toutes les eaux naturelles tiennent de l'oxygène en dissolution et ne peuvent en être entièrement privées que par une ébullition prolongée dans le vide. Les propriétés chimiques de l'air sont presque toutes dues à l'oxygène, qui y est contenu. Il sera question plus loin, en détail, de l'air atmosphérique. Nous ne considérerons pour le moment l'air ambiant que comme de l'oxygène mélangé ou étendu de quatre fois son volume d'un gaz inerte, l'azote.

107. L'oxygène libre, pur ou mélangé d'azote, a des affinités chi-

Digitized by Google

miques considérables, à la température ordinaire, mais moins fortes pourtant que celles des corps halogènes. On a pu le combiner à tous les corps simples connus, excepté au fluor. Certains phénomènes d'oxydation présentent un intérêt particulier, parce qu'ils servent soit à reconnaître l'oxygène, soit à en priver un mélange gazeux. Une solution alcaline d'indigo blanc, par exemple, absorbe rapidement l'oxygène et se colore en bleu ; les s lutions alcalines d'acide pyrogallique l'absorbent également en donnant une liqueur noire opaque. L'oxyde azotique, gaz complétement incolore, se combine immédiatement à l'oxygène en produisant des vapeurs rouge orange. Le phosphore, le fer humide, le plomb grenaillé humide, la sciure de bois humide, absorbent promptement l'oxygène ; il en est de même de quelques combinaisons métalliques telles que le chlorure cuivreux ammoniacal, les hydrates ferreux et manganeux, l'acide ferrocyanhydrique, etc. La plupart des métaux, à l'état compacte restent inaltérés dans l'oxygène ou dans l'air secs, tandis qu'ils s'oxydent plus ou moins vite en présence de l'air humide; souvent la couche d'oxyde formée à la surface protége le reste du métal, comme cela a lieu pour le plomb. Quelques métaux qui, dans les circonstances ordinaires, sont inaltérables à l'air se combinent énergiquement à l'oxygène, même avec incandescence, lorsqu'ils sont dans un grand état de division ; on dit alors qu'ils sont pyrophoriques ; tels sont le plomb obtenu par la décomposition de son tartrate, le fer obtenu en décomposant par la chaleur l'oxalate ferreux ou le bleu de Prusse. Certaines substances, présentant à l'oxygène ou à l'air une grande surface, s'échauffent peu à peu par une oxydation lente, au point qu'ils peuvent s'enflammer spontanément ; l'étoupe grasse, la laine, sont quelquefois dans ce cas.

108. Beaucoup de substances chauffées au rouge, au contact de l'oxygène, s'y combinent en produisant les phénomènes dits de combustion. La combustion du phosphore, du charbon, du soufre, du zinc, du magnésium, de la naphtaline, dans l'oxygène pur est extrêmement brillante: les produits de la combustion sont toujours des produits d'oxydation. Il est inutile d'ajouter qu'il n'y a aucune perte de matière dans la destruction d'une substance par la combustion. Le poids des produits d'oxydation est exactement égal au poids du corps brûlé, plus celui de l'oxygène qui a servi à sa combustion. Lorsqu'on enflamme à l'air du papier, du bois, une bougie, que l'on plonge ensuite dans de l'oxygène, la combustion s'active considérablement. Si, avant de plonger ces corps dans l'oxygène, on les éteint d'ab rd en ne laissant qu'un point en ignition, ils s'enflamment de nouveau avec vivacité au moment où on les plonge dans l'oxygène. Cette propriété caractérise l'oxygène

Digitized by Google

pur ou l'oxygène peu mélangé d'un autre gaz, elle n'est partagée que par l'oxyde azoteux (protoxyde d'azote). Un jet d'hydrogène brûle dans une atmosphère d'oxygène comme dans l'air, mais avec plus de vivacité. Ces deux gaz ne peuvent évidemment se combiner qu'à leurs points de contact, et la flamme dans ce cas est circonscrite au jet de gaz hydrogène. On disait autrefois que l'hydrogène brûle et que l'oxygène entretient seulement la combustion. Mais lorsqu'on dirige un jet d'oxygène dans un flacon d'hydrogène et qu'on présente une allumette au jet de gaz au moment où on l'introduit dans le flacon, la combustion continue mais la flamme part réellement de l'oxygène, et c'est l'hydrogène qui entretient la combustion.

109. La combustion, c'est-à-dire la combinaison de l'oxygène avec les autres substances, présente un haut intérêt. M. Graham a remarqué avec raison que, de toutes les actions chimiques, l'oxydation est la seule qu'on ne provoque pas pour la valeur des produits formés, mais seulement pour les phénomènes accessoires qui accompagnent la combustion, c'est-à-dire la chaleur et la lumière.

L'action chimique est presque toujours accompagnée d'un changement, le plus souvent d'une élévation de température et lorsque cette élévation de température est assez forte pour produire de la lumière, on désigne l'action chimique qui en résulte sous le nom de combustion vive. Les combustions qui sont dues à la combinaison de l'oxygène produisent des phénomènes qui ne diffèrent pas de ceux qui accompagnent les combinaisons avec d'autres éléments; seulement, au point de vue économique, elles sont d'une importance bien plus considérable, attendu qu'elles constituent la source principale de la chaleur et de la lumière artificielles.

Il arrive très-fréquemment que, pour qu'une affinité chimique puisse se manifester avec assez d'énergie pour produire une combustion vive, il faut faire intervenir une haute température; mais alors cette affinité, en s'exerçant, produit elle-même une température suffisante, et même plus que suffisante, pour entretenir la combustion.

Tous nos combustibles usuels se trouvent dans ce cas, le charbon, les bougies, le gaz; à la température ordinaire, ils ne se combinent pas à l'oxygène, mais une fois enflammés, leur combustion se continue d'elle-même. D'un autre côté, si l'on présente à l'air une barre de fer chauffée au rouge, il y a une oxydation ou combustion superficielle, mais la quantité de chaleur produite par cette action chimique est insuffisante pour chauffer toute la masse métallique et en entretenir la combustion. Lorsque, au contraire, la surface du métal qui est exposée à l'action de l'air ou de l'oxygène, se trouve très-développée et la masse

Digitized by Google

même de métal réduite, la combustion une fois commencée peut se continuer : c'est ainsi qu'un fil de fer très-fin peut brûler dans l'oxygène même très-dilué. Le fer pyrophorique dont il a été question plus haut est un autre exemple de l'influence qu'exerce sur la combustion le rapport de la surface à la masse.

110. La quantité de chaleur qui se développe par l'exercice d'une affinité chimique dépend seulement des corps mis en présence et des produits de l'oxydation, ou, en général, de la réaction, et nullement du plus ou moins de rapidité avec laquelle le phénomène se produit. Il en résulte, par exemple, que dans l'oxydation lente du fer à l'air il y a une production de chaleur exactement égale à celle qui se développe par la combustion vive du fer dans l'oxygène, quoique l'intensité ou la quantité de chaleur développée dans un temps donné, soit beaucoup plus faible dans le premier cas que dans le second. C'est la quantité totale de chaleur développée par une même masse de fer, pour produire le même oxyde, qui reste toujours la même.

Les phénomènes de l'économie animale nous offrent l'exemple le plus frappant de chaleur développée dans une oxydation lente. Dans la respiration des animaux, chaque inspiration introduit dans les poumons une nouvelle quantité d'air ou d'oxygène ; celui-ci, pénétrant dans la circulation, communique au sang une couleur écarlate. Une partie de l'oxygène ainsi absorbé oxyde les tissus et les aliments ingérés, en produisant principalement de l'eau et de l'acide carbonique, qui ensuite, expulsé par les expirations, en même temps que le sang, privé d'oxygène libre, ou à cause de la présence de l'acide carbonique (ou d'oxyde de carbone?) perd sa couleur écarlate et redevient brun foncé. La quantité de chaleur produite par ces phénomènes est à peu près proportionnelle à la quantité d'oxygène qui a été consommé par le charbon, l'hydrogène, le soufre (*), etc.

111. L'oxygène peut remplacer, directement ou indirectement,

(*) Chaque substance a une *chaleur de combustion* déterminée, pouvant différer dans les cas d'allotropie ou d'isomérie. MM. Favre et Silbermann qui se sont surtout occupés de cette question, sont arrivés, entre autres, aux résultats suivants, exprimés en *calories* ou unités de chaleur, l'unité de chaleur étant la quantité de chaleur qu'exige un gramme d'eau pour une augmentation de température de 1° :

1 gr d'hydrogène dégage	34462	calories	pour former	de l'eau,
— — —	23783	—	pour produire	de l'acide chlorhydrique.
— de charbon de bois	8080	—	—	de l'acide carbonique.
— de graphite	7796	—	—	—
— de diamant	7770	—	—	—
— de soufre	2260	—	—	de l'acide sulfureux.

Comme la chaleur de combustion d'une substance est égale à la quantité de chaleur qui se manifeste par la combinaison de cette substance avec une autre, plus ou moins la quantité de chaleur mise en liberté par la condensation du produit formé

Digitized by Google

l'hydrogène et le chlore ; mais un atome d'oxygène est toujours l'équivalent de deux atomes d'hydrogène ou de deux atomes de chlore. Les équations suivantes rendent compte de cette biéquivalence; ce sont celles de la transformation de l'alcool en acide acétique, par oxydation directe, et de la transformation du pentachlorure de phosphore en oxychlorure ou chloraldéhyde phosphorique, sous l'influence de l'eau :

$$C^2H^6O^2 = C^2H^6O + O - H^2$$
$$PCl^5O = PCl^5 + O - Cl^2.$$

112. L'oxygène a été ainsi nommé par Lavoisier pour rappeler ses propriétés acidifiantes (de ὀξύς et γεννάω). On pensait alors en effet que l'oxygène était indispensable pour constituer un corps à l'état d'acide, et que tel était le rôle principal de l'oxygène. Davy a prouvé le premier l'inexactitude de cette manière de voir, en montrant que l'acide chlorhydrique ne contient pas d'oxygène et que les alcalis, aussi bien que les acides, sont des produits d'oxydation. Malgré ces deux faits capitaux, il faut reconnaître que l'oxygène joue souvent un rôle essentiel dans la constitution des acides. Un acide est simplement un corps hydrogéné pouvant facilement échanger de l'hydrogène contre un métal; et pour des acides renfermant le même nombre d'atomes d'hydrogène, il se trouve que la quantité de ces atomes remplacés par leur équivalent de métal est proportionnelle à la quantité d'oxygène contenue dans l'acide. Ainsi dans

1.	Acides hypophosphoreux.	H^3PO^2
2.	— phosphoreux.	H^3PO^3
3.	— phosphorique	H^3PO^4

les quantités d'hydrogène qui peuvent être remplacées par leur équivalent de métal dépendent de la quantité d'oxygène que renferme l'acide ; le premier ne peut échanger qu'un seul atome d'hydrogène, le second deux et le troisième tous les trois. Les acides

benzoïque.	$C^7H^6O^2$
et salicylique.	$C^7H^6O^3$

ou devenue latente par un passage à l'état gazeux, il est clair qu'il ne saurait exister de loi simple entre les chaleurs de combustion et les poids atomiques. La chaleur de combustion d'une combinaison est en général plus faible que la somme des chaleurs de combustion de ses éléments constituants parce que ceux-ci, par le fait même de leur combinaison, avaient perdu une partie de leur chaleur de combustion. Quelques combinaisons, par contre, se font avec absorption de chaleur, absorption qui est égale à la chaleur mise en liberté par leur décomposition. C'est ainsi que le peroxyde d'hydrogène et l'oxyde azoteux produisent de la chaleur en se décomposant. Ainsi, lorsqu'on brûle du charbon dans ce dernier gaz, au lieu de le brûler dans l'oxygène, la chaleur dégagée est-elle égale à la chaleur de combustion du charbon dans l'oxygène, augmentée de la chaleur de décomposition de l'oxyde azoteux, c'est-à-dire d'environ 1100 calories.

Digitized by Google

offrent un exemple analogue ; tandis que le premier ne peut échanger qu'un seul atome d'hydrogène contre du métal, le second peut en échanger deux.

Ozone.

113. Les affinités chimiques de l'oxygène, dans certaines conditions, se trouvent considérablement exaltées, en même temps que ce gaz acquiert une odeur caractéristique. Dans cet état, il porte le nom d'ozone (ὄζειν, être odorant) et jouit de la propriété de décomposer l'iodure de potassium en mettant de l'iode en liberté, propriété que ne possède pas l'oxygène ordinaire, mais qui est partagée par le chlore, l'acide azotique, etc. De l'oxygène, dans lequel on a fait éclater une série d'étincelles électriques, ou en présence duquel certaines substances ont subi une oxydation lente, telles que le phosphore, l'éther, l'essence de térébenthine et quelques autres, acquiert la faculté de décomposer l'iodure de potassium ; l'oxygène obtenu par l'électrolyse d'un acide jouit également de cette propriété. D'après M. Andrews, l'ozone obtenu dans ces trois circonstances est le même et constitue un état allotropique de l'oxygène. MM. Baumert et Williamson ont envisagé l'ozone électrolytique comme du trioxyde d'hydrogène H^2O^5 ; il en serait de même, suivant eux, de l'ozone formé sous l'influence de l'oxydation lente du phosphore. Ils admettaient bien que de l'oxygène rigoureusement sec pouvait se modifier par les décharges électriques, mais ils pensaient que les propriétés particulières de l'ozone ne pouvaient se manifester qu'en présence de l'humidité qui transformait l'oxygène modifié en trioxyde d'hydrogène. Des recherches plus récentes, dues à MM. Andrews et Tait, ainsi qu'à M. de Babo et à M. Soret, ont mis en évidence la première opinion, qui consiste à envisager l'ozone comme de l'oxygène allotropique.

C'est en 1840 que M. Schœnbein publia ses premières recherches sur l'ozone, plus de cinquante ans après que van Marum eut fait connaître l'action de l'étincelle électrique sur l'oxygène et la propriété communiquée à ce gaz d'être odorant et d'attaquer le mercure. M. Schœnbein fit voir que, dans l'électrolyse de l'eau acidulée, il se dégage, au pôle positif, un gaz susceptible d'être conservé quelque temps dans des vases fermés, doué d'une odeur semblable à celle qui accompagne les décharges électriques dans l'air. Bientôt après, il observa également la formation de ce gaz, l'ozone, dans l'oxydation lente du phosphore dans l'air humide ou dans l'oxygène. Bientôt après, MM. Marignac et de la Rive observèrent également la production d'ozone par l'action des décharges électriques dans de l'oxygène parfaitement sec, résultat qui

Digitized by Google

fut aussi obtenu par MM. Fremy et Becquerel, et confirmé entièrement par M. Andrews. Ces premiers savants remarquèrent d'un autre côté que le phosphore sec n'ozonise pas l'air ou l'oxygène rigoureusement secs; MM. Fremy et Becquerel, faisant éclater l'étincelle électrique dans de l'oxygène enfermé dans un tube, en présence d'iodure de potassium, virent ce gaz s'absorber en totalité. D'après M. Andrews, l'oxygène sec ne peut être ozonisé que partiellement par les décharges électriques, si l'ozone formé ne peut pas être absorbé immédiatement après sa production. M. Houzeau reconnut la nature ozonée de l'oxygène (oxygène naissant) produit par l'action de l'acide sulfurique sur le peroxyde de baryum. D'après M. de Luca, l'oxygène mis en liberté par la respiration des plantes à la lumière, est également ozonisé.

114. L'ozone se prépare le plus facilement par une des méthodes suivantes :

α. Il se forme de l'air ou de l'oxygène ozonisé lorsqu'on laisse séjourner des fragments de phosphore humide dans une atmosphère d'air ou d'oxygène. Après une heure environ, l'odeur de l'oxygène est très-sensible. Il faut alors retirer les bâtons de phosphore et agiter le gaz avec de l'eau pour lui enlever l'acide phosphoreux. Lorsqu'on laisse le phosphore pendant plusieurs heures dans de l'air confiné dans un flacon, l'ozone disparaît peu à peu. On peut modifier cette opération en faisant passer de l'air dans une série de flacons de Woulfe renfermant des fragments de phosphore mouillé et le lavant finalement dans un petit flacon renfermant de la lessive de potasse étendue ; il faut que les raccords de tubes soient aussi peu nombreux que possible et éviter l'emploi du liége, en le remplaçant par des bouchons de verre rodé. On obtient également de l'air ozonisé en plongeant dans un flacon rempli d'air et de vapeur d'éther une baguette de verre fortement chauffée.

β. Une autre méthode a pour base l'électrolyse de l'eau acidulée d'acide sulfurique. Le mieux est, suivant M. Andrews, d'employer un mélange froid de 1 volume d'acide sulfurique avec 3 volumes d'eau. M. Baumert recommande l'emploi de l'eau fortement acidulée d'acide chromique et d'acide sulfurique. La disposition suivante est très-avantageuse : un fil de platine, entortillé autour d'une lame de platine servant d'électrode positive, plonge dans un vase poreux renfermant le mélange acide que l'on veut soumettre à l'électrolyse ; au-dessus de cette lame de platine, et s'ajustant exactement dans le vase poreux, se trouve renversé un entonnoir muni d'un tube de dégagement et destiné à rassembler le gaz qui se dégage pendant l'électrolyse et à le forcer de passer par le tube abducteur. Le pôle négatif peut être également formé par une lame de platine ; il plonge dans de l'eau acidulée entourant le vase

Digitized by Google

poreux. Suivant M. Andrews, l'oxygène qui se produit dans ce cas ne renferme que $\frac{1}{250}$ environ d'ozone ou oxygène actif. M. Soret, en entourant l'électrolyte d'un mélange réfrigérant, a néanmoins obtenu de l'oxygène renfermant 2 p. 100 d'ozone ; à cet effet, il emploie une batterie de dix à douze éléments Bunsen et un mélange de 5 volumes d'eau et de 1 volume d'acide sulfurique.

γ. Pour obtenir de l'ozone par l'action des décharges électriques, on emploie de l'oxygène préparé par le chlorate de potassium et purifié par des lavages dans de la potasse et sur de la ponce sulfurique. On fait éclater l'étincelle électrique soit dans le gaz pendant qu'il se dégage, soit dans le gaz recueilli dans des récipients convenables. M. Andrews recueille généralement le gaz dans un tube gradué étranglé à l'extrémité par où arrive le gaz et étiré à l'autre bout en un tube presque capillaire, recourbé en U et gradué. On fait à plusieurs reprises le vide dans cet appareil, après l'avoir chaque fois rempli d'oxygène, qui doit finalement remplir l'appareil ; à cet effet, on le fait dégager pendant quelque temps en plongeant dans de l'acide sulfurique le tube en U par où s'échappe l'excès de gaz. On ferme ensuite au chalumeau l'extrémité du tube communiquant avec la source d'oxygène ; on chasse par la chaleur quelques bulles de gaz de l'appareil, de manière que par le refroidissement il pénètre un peu d'acide sulfurique dans le tube en U ; on ferme ensuite également l'extrémité de ce tube, en laissant une colonne d'air au-dessus de la colonne d'acide sulfurique qui limite l'oxygène. On fait alors éclater une série d'étincelles électriques dans cet oxygène pour l'ozoniser, au moyen de deux fils de platine soudés dans le tube. De cette manière, chaque changement de volume ou de tension de l'oxygène est indiqué par la situation de la colonne d'acide sulfurique ; car l'air emprisonné entre cet acide et l'extrémité du tube en U fait l'office de manomètre. M. Andrews a remarqué que l'étincelle d'induction et même celle de la machine électrique se prêtent mal à l'ozonisation de l'oxygène et que l'on réussit beaucoup mieux en employant les décharges continues, qui se produisent sans explosion, et qu'on obtient en faisant communiquer l'un des fils de platine avec le sol et l'autre avec le conducteur de la machine électrique dont on fait tourner lentement le plateau.

[Suivant M. de Babo, une diminution de pression et de température n'a pas d'influence ; la quantité d'électricité en a peu sur la quantité d'ozone formé. Ses recherches ont toujours abouti soit à une contraction moins forte, soit à une ozonisation plus faible, que celles de M. Andrews.]

Digitized by Google

115. Indépendamment de la propriété dont jouit l'ozone de mettre en liberté l'iode de l'iodure de potassium, il possède encore celle d'être rapidement absorbé par le mercure et d'être totalement détruit par une température de 250 à 300°. Se basant sur ces propriétés, M. Andrews est arrivé aux résultats suivants. Lorsque dans l'appareil précédent on soumet de l'oxygène sec à des décharges continues d'électricité, on remarque une contraction d'abord assez rapide, mais qui se ralentit ensuite. Le maximum de contraction ainsi observée, correspondait au douzième du volume total d'oxygène. En portant ensuite le gaz à 300°, cette contraction disparaissait entièrement et le volume redevenait exactement ce qu'il était avant l'expérience; en faisant ensuite de nouveau passer le courant, la contraction se produisait de nouveau et pouvait derechef être annulée par la chaleur; ces deux effets peuvent ainsi être reproduits successivement un grand nombre de fois. La contraction diminuait graduellement en abandonnant, pendant quelques jours, l'appareil à lui-même. L'étincelle électrique ordinaire ne produit qu'une contraction maximum de $\frac{1}{100}$, et même, lorsque l'on fait passer l'étincelle ordinaire dans le gaz contracté le plus possible par les décharges continues, on remarque une expansion correspondant à la différence des contractions produites par la décharge et par l'étincelle. Lorsqu'avant de remplir l'appareil de gaz oxygène, M. Andrews y mit de petites ampoules fermées, renfermant du mercure ou une solution d'iodure de potassium et qu'il brisa ces ampoules après avoir observé la contraction produite par l'ozonisation, l'ozone formé fut absorbé et en chauffant ensuite le tube à 300° il ne se produisit pas de dilatation permanente, preuve que l'ozone avait été, dans ces circonstances, complétement absorbé ou détruit. Mais, ce qui est à remarquer c'est que par l'absorption de cet ozone, le volume de l'oxygène contracté restait invariable. En d'autres termes, l'oxygène absorbé par le réactif n'occupait pas de place, puisque, après cette absorption, le volume de gaz contracté restait le même. Lorsque l'ozone formé était absorbé par une solution d'iodure de potassium, la quantité d'iode mise en liberté correspondait exactement à la contraction observée, c'est-à-dire à la quantité d'oxygène qui, en apparence, avait cessé d'occuper de la place. Ce résultat singulier s'explique, le plus facilement, par l'hypothèse suivante. Si nous admettons que l'oxygène est une combinaison d'oxygène et d'oxygène, et que la contraction que l'on observe est un résultat de cette union, il faudra, lorsqu'une partie de cet oxygène combiné sera absorbée par un réactif, que l'autre partie se dilate de telle sorte qu'elle occupe précisément le volume qu'occupait l'oxygène contracté. Si nous admettons,

Digitized by Google

par exemple, que trois volumes d'oxygène, en se combinant, se contractent de manière à occuper deux volumes, il en résultera que si le tiers de cet oxygène est absorbé par le mercure, les deux autres tiers redevenant libres, reprendront leur volume normal, c'est-à-dire deux volumes, précisément le volume occupé par la condensation de trois volumes d'oxygène :

$$\underset{2\text{ vol.}}{\dot{\bar{O}}\dot{\bar{O}}\bar{O}} + \dot{H}g = \dot{H}g\bar{O} + \underset{2\text{ vol.}}{\dot{\bar{O}}\bar{O}}.$$

D'après cette hypothèse, le maximum de contraction observé par M. Andrews, $\frac{1}{12}$ du volume, indique que le quart de l'oxygène s'est transformé en ozone.

M. Andrews a également remarqué qu'un courant d'air ozonisé sec, dirigé sur de l'anhydride phosphorique, après avoir été décomposé par la chaleur, n'abandonne pas trace d'humidité. Lorsqu'on fait passer de l'oxygène ozoné dans une solution d'iodure de potassium, puis dans de l'acide sulfurique, l'augmentation de poids de ces deux liquides, produite par l'absorption d'oxygène actif, équivaut à la quantité d'iode mise en liberté, quantité que l'on peut déterminer aisément par la méthode volumétrique de M. Bunsen. D'après MM. Baumert et Williamson, au contraire, l'ozone sec donne de l'eau lorsqu'on le décompose par la chaleur, et M. Baumert dit que l'iode, mis en liberté par l'absorption de l'ozone, n'équivaut qu'aux 32/50 de l'ozone absorbé, ce qui correspondrait à la formule H^2O^5 que M. Williamson assigne à l'ozone, car :

$$H^2O^5 = H^2O + O^3 = 18 + 52 \text{ ou } 50, \text{ nombre dans lequel } O^3 = \frac{32}{50}.$$

[M. Soret, en faisant passer dans de l'acide sulfurique de l'oxygène ozoné parfaitement sec, obtenu par électrolyse, et ayant traversé un tube chauffé au rouge, n'a observé aucune augmentation de poids. Il serait possible que la quantité d'hydrogène trouvée par M. Baumert et considérée comme combinée dans l'oxygène ozonisé n'y ait été contenue qu'à l'état de mélange et qu'il provenait de l'hydrogène amené, par diffusion, de l'acide sulfurique renfermé dans le vase poreux. M. Soret a évité cette cause d'erreur en plongeant le pôle négatif non dans le liquide qui entoure le vase poreux dans lequel plonge le pôle positif, mais dans un autre vase poreux placé à côté du premier, dans le même bain d'acide étendu, et renfermant une solution de sulfate de cuivre ; le dégagement du gaz hydrogène est ainsi complétement empêché, attendu qu'il est remplacé par un dépôt de cuivre métallique, en quantité équivalente.]

Digitized by Google

M. Andrews a aussi déterminé l'expansion qu'éprouve, quand on le chauffe, l'oxygène ozoné obtenu par électrolyse ; cette expansion varie suivant la quantité d'ozone formé ; il ne l'a jamais trouvée plus forte que $\frac{1}{250}$ du volume d'oxygène électrolytique.

116. Les propriétés et caractères essentiels de l'ozone sont ceux d'un agent oxydant. Il détruit les matières organiques, l'action qu'il exerce sur le caoutchouc en est une preuve ; cette substance ne peut pas entrer dans la construction des appareils servant à produire l'ozone. Il décolore les matières végétales, par exemple l'indigo, qu'il transforme en isatine. Il oxyde le sulfure de plomb noir, en le transformant en sulfate blanc. Il transforme le ferrocyanure jaune en ferricyanure rouge et le sulfate manganeux en hydrate de peroxyde de manganèse. Le fer, le cuivre, le mercure, l'argent humide l'absorbent et deviennent oxydes ; l'argent se transforme même en peroxyde. L'ozone sec est absorbé par le mercure sec et par l'iode sec.

Dans certains cas, pourtant, l'ozone produit des réductions ; ainsi, il décompose les peroxydes d'hydrogène et de baryum, en produisant de l'oxygène inactif, dû, tant à l'ozone lui-même qu'au peroxyde, comme le montre l'équation hypothétique suivante (*voy.* § 129).

$$\dot{\bar{O}}\dot{\bar{O}}\bar{O} + \dot{H}^2\bar{O}\dot{\bar{O}} = 2\bar{O}\dot{\bar{O}} + \dot{H}^2\bar{O}.$$

Le cuivre, les peroxydes de manganèse et de plomb peuvent décomposer des quantités indéfinies d'ozone, sans que ces substances éprouvent le moindre changement de poids. Les feuilles ou la limaille d'argent exercent la même action. On s'explique cette continuité de réaction avec une quantité limitée d'argent, en admettant une série d'oxydations et de désoxydations successives. Les feuilles d'argent sont d'abord oxydées par l'ozone, mais l'oxyde d'argent formé se trouve immédiatement réduit. L'ozone est insoluble, ou à peu près, dans l'eau et dans les acides. Lorsqu'on fait passer de l'ozone dans une solution de potasse ou de soude, il est d'abord absorbé, peut-être grâce à la présence de traces de matières organiques, mais après peu de temps, il passe inaltéré.

M. Schœnbein envisage l'ozone comme de l'oxygène négatif d'une manière permanente; mais il admet, en outre, l'existence d'un autre oxygène actif, l'oxygène positif ou *antozone*, inconnu à l'état de liberté, mais existant dans certaines combinaisons ; et il regarde l'oxygène inactif comme le résultat de la combinaison de l'ozone négatif et de l'antozone positif (*voy.* § 129).

Digitized by Google

Eau. — Protoxyde d'hydrogène.

SYMBOLE, H^2O. — POIDS MOLÉCULAIRE, 18. — DENSITÉ DE VAPEUR, 9. — VOLUME MOLÉCULAIRE □□.

117. L'eau se rencontre dans la nature sous les états solide, liquide et gazeux. De vastes plaines de glace couvrent les régions polaires ; les grandes étendues d'eau, tenant plus ou moins de sel en dissolution, baignent une partie des continents, dans la zone torride et dans la zone tempérée, elles constituent les mers, les fleuves, les lacs, etc. L'eau existe en quantité variable dans l'air, soit à l'état de vapeur invisible soit à l'état de vapeurs partiellement condensées et constituant les nuages. La surface de la terre, dans les climats tempérés et même dans les climats chauds est toujours plus ou moins humide. L'eau existe en combinaison dans un grand nombre de minéraux qui constituent l'écorce terrestre. Elle forme également un principe essentiel des tissus des plantes et des animaux vivants ; elle constitue environ les 7/8 du corps humain.

Les recherches les plus variées sur la composition de l'eau ont conduit aux résultats suivants, au point de vue volumétrique. L'eau est formée de deux volumes d'hydrogène et de un volume d'oxygène ; en poids, elle renferme 2 parties d'hydrogène pour 16 d'oxygène, soit 11,11 pour 100 du premier et 88,88 du second. La composition de l'eau a été établie pour la première fois par Cavendish, en 1781.

La combinaison typique hydrogénée la plus simple que l'on connaisse est l'acide chlorhydrique HCl, composé que nous avons déjà appris à connaître ; le type suivant, que nous avons maintenant à considérer est l'eau H^2O. L'expérience montre que un volume de vapeur d'eau renferme toujours exactement deux fois plus d'hydrogène qu'un volume égal de gaz acide chlorhydrique : il sera question plus tard des deux autres composés typiques de l'hydrogène, l'ammoniaque H^3Az, et le gaz des marais H^4C. L'eau est, sous le rapport de sa composition et de ses propriétés chimiques intermédiaire entre l'acide chlorhydrique et l'ammoniaque.

118. La composition de l'eau qui présente un si grand intérêt pour la chimie, se déduit d'un grand nombre d'expériences et de réactions qui ont pour résultat la formation ou la décomposition de l'eau. Ces réactions sont très-nombreuses ; nous en présenterons ici quelques-unes. Les recherches analytiques offrent moins d'exactitude que les recherches synthétiques.

α. La vapeur d'eau est décomposée lorsqu'on la fait passer sur du fer chauffé au rouge dans un tube de porcelaine ou dans un canon de

Digitized by Google

fusil : l'hydrogène se dégage à l'état de liberté, tandis que l'oxygène se fixe sur le fer en produisant de l'oxyde noir de fer, ou oxyde magnétique, qui prend aussi naissance par la calcination du fer à l'air ou dans l'oxygène : $4H^2O + Fe^3 = Fe^3O^4 + 4H^2$. Lavoisier a établi assez rigoureusement la composition de l'eau par ce moyen, en déterminant la quantité d'eau décomposée et la quantité d'oxyde de fer qui se forme.

β. Lorsqu'on soumet l'eau à l'électrolyse, elle se décompose en oxygène et hydrogène qui se dégagent aux pôles positif et négatif de la pile. La quantité d'hydrogène formée (en volume) est deux fois plus grande que celle de l'oxygène $H^2O = H^2 + O$. L'eau que l'on soumet à cette opération ne doit pas être pure, car elle s'opposerait au passage du courant ; on y ajoute un acide (acide sulfurique) ou un sel.

γ. Lorsqu'on plonge rapidement dans de l'eau une masse de platine chauffée au blanc, au chalumeau à gaz hydrogène et oxygène, elle provoque la décomposition de l'eau dans ses gaz élémentaires, que l'on peut ainsi recueillir sous une cloche pleine d'eau. En absorbant l'oxygène dégagé, à l'aide d'une solution alcaline d'acide pyrogallique, il reste de l'hydrogène pur dont le volume est exactement le double de celui de l'oxygène absorbé ou, encore, égal aux deux tiers du volume total du gaz produit par la décomposition.

[D'après les expériences de M. Deville la chaleur peut décomposer l'eau en quantité beaucoup plus considérable, et à une température plus basse, 1100° environ, lorsque l'on se met dans certaines conditions qui sont les suivantes : 1° de mélanger la vapeur d'eau avec un gaz inerte (par exemple, l'acide carbonique) qui rend moins intime le mélange des gaz produits et qui, par là, empêche leur recomposition; 2° de refroidir rapidement le mélange gazeux obtenu et de le soustraire à l'action de la chaleur; 3° de provoquer leur séparation par diffusion. Voici comment M. Deville remplit ces conditions. Un tube en terre poreuse est introduit dans un tube plus large et plus court de porcelaine vernissée, dans lequel il est maintenu par de bons bouchons recevant chacun un tube de verre : on fait passer un courant de vapeur d'eau dans le tube poreux intérieur et un courant lent d'acide carbonique dans l'espace annulaire formé par les deux tubes. On chauffe au rouge blanc ; l'acide carbonique et l'hydrogène produit par la décomposition de l'eau, se diffusent à travers le tube poreux, de manière à occuper chacun la place de l'autre, dans le rapport de leur puissance de diffusion. Le gaz qui se dégage de l'espace annulaire renferme de l'acide carbonique facile à absorber, et un mélange d'oxyde de carbone, de gaz tonnant (oxygène et hydrogène) et d'azote provenant de l'air qui s'introduit dans l'appareil ; pour chaque gramme d'eau employé, il y a environ

Digitized by Google

1^cc de mélange gazeux (moins l'acide carbonique) dégagé. M. Deville donne à ce genre de décomposition le nom de *dissociation*.]

δ. Lorsque, sous une cloche froide renversée, remplie d'air, on enflamme un jet d'hydrogène complétement desséché par de la ponce sulfurique, les parois de la cloche se recouvrent rapidement de vapeur d'eau condensée qui se réunit bientôt et ruisselle hors de la cloche; cette vapeur d'eau est le produit de la combustion de l'hydrogène. Cette expérience se fait d'une manière plus frappante lorsqu'on introduit le jet d'hydrogène sec, préalablement enflammé, dans un ballon rempli d'oxygène et dans lequel on renouvelle ce dernier gaz au fur et à mesure; on peut ainsi obtenir des quantités considérables d'eau.

ε. Lorsqu'on fait éclater l'étincelle électrique dans un eudiomètre renfermant un mélange de deux volumes d'hydrogène et de un volume d'oxygène, ou qu'on fait détoner ce mélange par l'intermédiaire d'une éponge de platine, le mélange gazeux disparaît complétement en se transformant en eau. Lorsqu'on fait détoner un mélange d'un volume d'oxygène avec plusieurs fois son volume d'hydrogène, il ne disparaît jamais que trois volumes de gaz, dont deux volumes d'hydrogène et le volume d'oxygène: le gaz restant consiste uniquement dans l'excès d'hydrogène ajouté. Réciproquement, lorsqu'un volume donné d'hydrogène est mélangé à plusieurs volumes d'oxygène et qu'on provoque la combinaison, tout l'hydrogène disparaît ainsi qu'une quantité d'oxygène toujours égale à la moitié seulement de l'hydrogène, c'est-à-dire que pour deux volumes d'hydrogène il y a rigoureusement un volume d'oxygène employé, et tout l'excès de gaz est formé d'oxygène. Les expériences primitives de Cavendish furent faites dans un vase en forme de poire, dans lequel on faisait le vide et qu'on remplissait ensuite, à l'aide d'un gazomètre, d'un mélange de deux volumes d'hydrogène et de un volume d'oxygène; après avoir supprimé la communication avec le gazomètre, on faisait alors détoner le mélange dans l'appareil, par l'étincelle électrique; les parois de l'appareil se recouvraient d'une couche d'humidité: on répétait cette expérience jusqu'à ce qu'il se fût réuni une quantité notable d'eau dans le fond de l'appareil. Aujourd'hui, grâce aux appareils si ingénieux de MM. Bunsen, Regnault, Frankland et Williamson, cette synthèse volumétrique de l'eau se fait avec une grande exactitude. Lorsqu'on fait détoner un mélange d'hydrogène et d'oxygène, ces gaz ne se combinent jamais que dans une seule proportion, celle de 2 volumes du premier et de 1 volume du second, et s'il y a un excès de l'un ou l'autre de ces gaz, il se retrouve seul, et intégralement dans le résidu gazeux, Or, comme l'oxygène est seize fois plus dense que l'hydrogène, on peut, de cette composition volumétrique, déduire

Digitized by Google

facilement la composition pondérale de l'eau : celle-ci renferme, en effet, le poids de 2 volumes d'hydrogène = 2 (2 atomes) et le poids de 1 volume d'oxygène = 16 (1 atome).

ζ. Les recherches les plus exactes sur la composition pondérale de l'eau sont dues à M. Dumas ; son procédé a, du reste, beaucoup d'analogie avec celui qu'ont employé précédemment Berzelius et Dulong. On dirige un courant de gaz hydrogène sec sur une quantité pesée d'oxyde de cuivre chauffé au rouge sombre. L'hydrogène, dans ce cas, agit sur l'oxyde de cuivre pour former de l'eau qui se dégage et du cuivre métallique qui reste : $CuO + H^2 = H^2O + Cu$. La quantité d'oxygène perdue par l'oxyde de cuivre était déterminée par une seconde pesée de ce corps; l'on pesait également la quantité d'eau formée par la combustion de l'hydrogène par cet oxygène. L'on a trouvé que pour 100 grammes d'eau formée, l'oxyde de cuivre avait toujours perdu 88gr,889. Il s'en suit que la composition centésimale de l'eau est la suivante :

Hydrogène.	11,111
Oxygène.	88,889
	100,000

Le rapport $\frac{11,11}{88,89} = \frac{2}{16}$ est égal au rapport volumétrique exprimé par la formule H^2O. Voici maintenant les détails de l'expérience. L'hydrogène se dégage dans un grand flacon tubulé renfermant du zinc purifié et de l'acide sulfurique étendu ; il traverse d'abord une série de tubes en U renfermant de l'acétate de plomb pour retenir l'hydrogène sulfuré qui pourrait se dégager en même temps ; du sulfate d'argent, pour retenir l'hydrogène arsénié et l'hydrogène phosphoré, ainsi que des traces d'hydrogène sulfuré qui auraient pu échapper à l'action du sel de plomb ; puis de la potasse caustique pour retenir les combinaisons carbonées qui se forment quelquefois dans la préparation de l'hydrogène ; enfin, de l'anhydride phosphorique pour dessécher complétement le gaz hydrogène. Le dernier tube absorbant est en communication avec un ballon en verre peu fusible, à deux tubulures, qu'on pèse d'abord vide, puis avec de l'oxyde de cuivre sec dont on connaît le poids exact. La seconde tubulure de ce ballon communique avec un autre ballon également à deux tubulures et destiné à recevoir l'eau condensée, résultant de la combustion de l'hydrogène. Ce second ballon est suivi d'une seconde série de tubes en U renfermant : les uns du chlorure de calcium, les autres de la ponce sulfurique. Ils sont tous destinés à retenir l'eau qui ne s'est pas condensée dans le ballon récipient et qui est entraînée par le courant de gaz hydrogène qui tra-

Digitized by Google

verse constamment l'appareil. Les derniers tubes en U ne doivent pas varier de poids, afin que l'on soit sûr que toute l'eau a été absorbée; ils ne servent que de *témoins*. Quand tout l'appareil est rempli d'hydrogène, on chauffe l'oxyde de cuivre pour commencer la réaction et l'on poursuit l'opération jusqu'à ce que tout l'oxyde soit réduit. Quand ensuite le ballon à oxyde se refroidit, on détache l'appareil d'hydrogène en laissant seulement les tubes à anhydride phosphorique et, au moyen d'un aspirateur adapté à l'extrémité de l'appareil, on remplit celui-ci d'air afin que les pesées se fassent dans les mêmes conditions qu'avant l'expérience. On pèse ensuite le ballon renfermant l'oxyde de cuivre, et la différence de poids indique l'oxygène employé à produire l'eau; enfin, on pèse l'eau condensée dans le second ballon et dans les tubes absorbants; l'on a ainsi la quantité d'eau formée et la quantité d'oxygène que contient cette eau; par conséquent, les éléments nécessaires pour calculer la composition de cette dernière. La figure 9 représente l'appareil employé par M. Dumas.

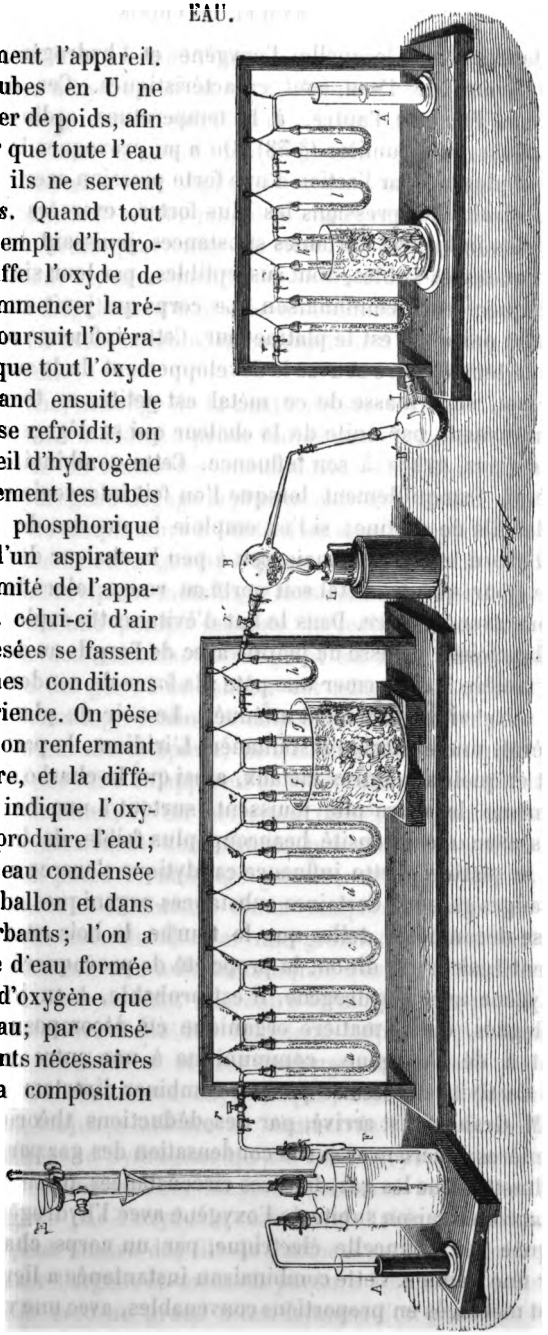


Fig. 9.

119. Les cir-

Digitized by Google

constances dans lesquelles l'oxygène et l'hydrogène se combinent pour former de l'eau sont caractéristiques. Ces deux gaz n'agissent pas l'un sur l'autre, à la température ordinaire, même sous l'influence de la lumière (§ 38). On a pu provoquer leur combinaison, avec explosion, par l'action d'une forte pression exercée brusquement. Au contraire les pressions les plus fortes, exercées progressivement, sont sans influence. Certaines substances, jouissant du reste d'affinités chimiques très-faibles, sont susceptibles, par leur simple présence, de provoquer cette combinaison. Le corps qui jouit au plus haut degré de cette propriété est le platine pur. Cette influence paraît augmenter avec la température et avec le développement de la surface du platine; du reste, si la masse de ce métal est petite, sa température s'élève promptement, par suite de la chaleur qui se dégage par la combinaison du gaz, grâce à son influence. Cette combinaison s'effectue, en général, tranquillement lorsque l'on fait intervenir des lames minces ou des fils de platine; si l'on emploie la mousse de platine, l'action est d'abord tranquille, mais peu à peu la chaleur développée est assez forte pour que le métal soit porté au rouge; alors le mélange gazeux détone avec violence. Dans le but d'éviter cette explosion, on mélange quelquefois la mousse de platine avec de l'argile ou de l'écume de mer, de manière à en former une pâte; la force de condensation du platine se trouve ainsi fortement atténuée. Le noir de platine provoque, en général, une explosion instantanée. L'iridium, le palladium, l'or, l'argent et quelques autres métaux, ainsi que le charbon, la pierre ponce, et même le verre pilé jouissent, surtout à une haute température, mais avec une intensité beaucoup plus faible, de la même propriété que le platine. Cette influence catalytique s'exerce aussi sur d'autres mélanges gazeux. Certaines substances organiques humides, en train de se décomposer, telles que la tourbe, le bois en putréfaction, possèdent également, dit-on, la propriété de provoquer la combinaison de l'oxygène avec l'hydrogène. Il est probable, à en juger par des faits analogues, que la matière organique en décomposition, en se combinant à de l'oxygène, communique à une autre proportion de ce gaz l'activité nécessaire pour se combiner directement à l'hydrogène.

[M. Graham est arrivé, par des déductions théoriques tirées de ses dernières expériences sur la condensation des gaz par les corps poreux, à admettre que les gaz, dans ces circonstances, prennent l'état liquide.]

La combinaison subite de l'oxygène avec l'hydrogène peut être provoquée par l'étincelle électrique, par un corps chauffé au rouge ou par une flamme. Cette combinaison instantanée a lieu, lorsque les gaz sont mélangés en proportions convenables, avec une violente explosion,

Digitized by Google

qui est surtout très-forte lorsque l'on présente une flamme à un mélange de 2 volumes d'hydrogène et de 1 volume d'oxygène renfermé dans un flacon ou dans une vessie. La haute température produite par la combustion occasionne d'abord une dilatation considérable de la vapeur d'eau formée ; mais cette vapeur se condensant presque aussitôt, il en résulte une contraction brusque, et ces deux effets sont tellement rapprochés que le bruit qui résulte de chacun d'eux se confond en une seule détonation. La combinaison de 5 volumes d'air avec 2 volumes d'hydrogène a également lieu avec une violente explosion, mais si l'un des gaz est en excès notable, la combustion n'a pas lieu ou bien se fait tranquillement.

Un jet d'hydrogène, mélangé de la moitié de son volume d'oxygène, brûle avec une flamme bleuâtre à peine visible mais douée d'une température très-élevée. De toutes les combinaisons chimiques, celle de l'oxygène avec l'hydrogène dégage la plus grande quantité de chaleur. On a pu utiliser cette température à l'aide d'un appareil spécial, le chalumeau à gaz tonnant, ou à gaz hydrogène et oxygène. Il est formé essentiellement d'un récipient métallique très-résistant dans lequel on comprime, à l'aide d'une pompe foulante, le mélange des deux gaz fait en proportions convenables. Ce récipient est muni d'un robinet pour régler l'issue du gaz ; à ce robinet est adapté un appareil de sûreté (tube de Hemming) destiné à empêcher la flamme de se communiquer dans l'intérieur du récipient, ce qui occasionnerait une épouvantable explosion ; ce tube ou appareil de sûreté est muni à son extrémité d'un second robinet ; il est en laiton très-épais, renferme des toiles métalliques fortement comprimées par un coin conique, et à travers lesquelles passe le mélange gazeux ; or, une flamme, qui ne se produit que sous l'influence d'une température élevée, doit s'éteindre lorsqu'elle est refroidie par une grande surface d'un corps bon conducteur, comme une toile métallique ; c'est ce qui a lieu. On donne maintenant plus souvent une autre forme à cet appareil. Les deux gaz sont renfermés dans des récipients séparés, par exemple dans des sacs en caoutchouc et leur mélange ne se fait que tout près de la pointe du chalumeau oxyhydrique ; comme la flamme de ce chalumeau est toujours utilisée au contact de l'air, on a l'habitude d'employer plus d'hydrogène qu'il n'en faut pour consommer l'oxygène strictement nécessaire. On peut également remplacer avec avantage l'hydrogène par l'oxyde de carbone. A l'aide du chalumeau oxyhydrique on peut fondre des fils de platine d'un fort diamètre, on peut faire volatiliser l'argent et même le porter à l'ébullition ; dans ce cas ce métal brûle avec un grand éclat. Lorsque l'on présente de la

Digitized by Google

silice à cette flamme, elle devient pâteuse et se vitrifie ; l'extrémité d'un tuyau en terre de pipe y prend l'aspect d'un émail. Si l'on fait darder cette flamme sur des corps infusibles, comme la chaux, ceux-ci répandent un éclat lumineux des plus intenses. Cette source lumineuse est connue sous le nom de lumière de Drummond. Pour l'utiliser, on la produit au foyer d'un miroir parabolique qui la renvoie alors en un faisceau de rayons parallèles que l'on peut apercevoir, en plein jour, à une distance de 43 lieues (108 milles anglais). Pour empêcher que la chaux ne s'émiette, on la protége par un tissu de fils de platine. Enfin, un autre perfectionnement que l'on a apporté à l'emploi de cette lumière consiste à imprimer à la chaux un mouvement de rotation, de manière à renouveler les surfaces.

120. L'eau, à la température ordinaire est un liquide transparent, inodore, insipide et incolore, lorsqu'il n'est pas vu en grande masse. Les eaux naturelles présentent toutes les nuances du brun, du jaune et du vert, par suite de la présence de diverses substances étrangères, mais l'eau, à l'état de pureté et vue en grande masse, est d'un beau bleu pur. L'eau est compressible, mais sa compressibilité est très-faible ; d'après M. Regnault elle se comprime de 0,000047 de son volume pour une augmentation de pression d'une atmosphère. La densité de l'eau, à la température ordinaire, est choisie en Angleterre comme unité de densité pour les corps solides et liquides ; dans les autres pays, cette unité se rapporte au maximum de densité de l'eau, maximum qui a lieu à la température de + 4° (§ 121). Un centimètre cube d'eau, à 4° pèse 1 gramme ; à cette température, elle est 770 fois plus lourde que l'air atmosphérique dans les conditions normales de température et de pression. Par suite de la grande chaleur spécifique de l'eau, dont il a déjà été question (§ 34) il, faut, pour un changement de température en plus ou en moins, lui donner ou lui enlever beaucoup de chaleur ; c'est pourquoi les grandes masses d'eau constituent, sous toutes les latitudes, un régulateur très-important des températures locales.

121. A la température de 0°, l'eau se prend peu à peu en glace, ce refroidissement est accompagné d'un phénomène remarquable que ne présente aucun autre corps liquide. Chaque abaissement de température, jusqu'à + 4° est accompagné d'une diminution régulière de volume ; mais à partir de 4°, l'abaissement de température est toujours accompagné d'une dilatation, ou augmentation de volume, à peu près égale, pour un même abaissement de température, à la contraction qui s'était d'abord produite, de sorte que de l'eau à + 4° occupe, pour un même poids, le plus petit volume possible, ce que l'on exprime en

Digitized by Google

disant que le maximum de densité de l'eau est situé à 4° ; à partir de ce point, pour chaque élévation ou abaissement de température, l'eau éprouve le même changement de volume. La position de ce point limite, dont l'existence était connue depuis longtemps, n'a été déterminée, d'une manière rigoureuse, qu'en 1804 par Hope; il entoura d'un mélange réfrigérant une éprouvette profonde remplie d'eau à 10°, dans laquelle plongeaient deux thermomètres, l'un dans la partie inférieure, l'autre à la partie supérieure de la colonne d'eau. Le thermomètre inférieur indiqua bientôt une température plus basse que le thermomètre supérieur ce qui indiquait une contraction produite par le refroidissement ou une augmentation de densité, puisque cette couche occupait le fond du vase; mais à la température de 4° les deux thermomètres se mirent d'accord et lorsque le refroidissement dépassa cette température, il observa au contraire que la température la plus basse était indiquée par la portion supérieure de la colonne d'eau; les parties les plus froides se trouvaient donc alors être les moins denses, ce qui prouve qu'à partir de 4° l'eau se dilate en se refroidissant.

Cette propriété de l'eau joue un rôle important dans la nature. Par les froids de l'hiver, l'eau, en se refroidissant à la surface, se contracte d'abord et vient, en raison de son augmentation de densité, occuper la partie inférieure pour être remplacée par des couches plus chaudes ; ce phénomène se continue ainsi jusqu'à ce que toute la masse d'eau ait pris la température de 4° ; une fois cette température atteinte, les couches supérieures, en se refroidissant, se dilatent au lieu de se contracter et restent par conséquent à la surface où elles finissent par se solidifier. La glace ainsi formée se refroidit de plus en plus et augmente peu à peu d'épaisseur, mais les couches inférieures se trouvent ainsi protégées contre un refroidissement considérable ; ce ne sont que les couches en contact immédiat avec la glace formée qui peuvent se solidifier, mais la glace à cause de sa faible densité ne peut pas tomber au fond et refroidir ainsi toute la masse. En raison de ces phénomènes, la température des grandes masses d'eau s'abaisse rarement au-dessous de 4°, au moins dans leurs couches inférieures, et les animaux qui vivent dans l'eau supportent très-bien cette température.

L'eau refroidie au-dessous de 4° ne se dilate d'abord que très-lentement, mais arrivée à 0°, au moment où elle se prend en glace, elle se dilate très-brusquement et avec une énergie telle que même les vases en fer forgé ne résistent pas à cette expansion lorsqu'ils sont remplis d'eau et hermétiquement fermés. La densité de la glace est égale à 0,94, celle de l'eau à + 4° étant prise pour unité. Les corps solides paraissent en général être moins denses que les mêmes corps à l'état liquide,

Digitized by Google

si même il y a des exceptions à cette règle. Quoique le point de congélation de l'eau soit situé à 0°, on peut refroidir ce liquide à plusieurs degrés au-dessous de ce point (— 10°) sans qu'il gèle, en ayant soin de le purger d'abord de l'air qu'il contient et d'éviter les agitations, mais à cet état, le moindre ébranlement suffit pour le faire prendre subitement en masse, en même temps que sa température remonte brusquement à 0°. La présence de sels ou autres substances, en dissolution dans l'eau, en abaisse le point de congélation. Lorsqu'une solution saline se refroidit assez pour se congeler, l'eau seule cristallise, tandis que le sel reste dans l'eau mère.

La chaleur qui devient latente par la fusion de la glace est égale, d'après les déterminations de MM. de la Provostaye et Desains, à 79 calories ; en sorte que 1 kilogramme de glace à 0° est capable, en se liquéfiant, d'abaisser à 0° 1 kilogramme d'eau à 79°. Il n'est pas possible d'obtenir de la glace plus chaude que 0°, quoique inversement on puisse refroidir à plusieurs degrés au-dessous de 0° de l'eau liquide. La température qui s'établit par suite de la fusion de la glace reste constante pendant tout le temps de cette fusion et est toujours la même, par suite de la grande quantité de chaleur qui devient latente ; c'est pourquoi ce point de fusion a toujours été choisi comme un des points fixes de toutes les échelles thermométriques ; c'est le point 0° dans les thermomètres centigrade et Réaumur et le 32^{me} degré de l'échelle Fahrenheit.

Malgré son apparence extérieure, la glace est un corps cristallin, formé par un enchevêtrement de cristaux qui peuvent cependant se présenter en individus isolés lorsqu'ils se forment dans une eau courante ou dans une eau trouble. Ces cristaux appartiennent au système rhomboédrique et sont généralement des prismes à 6 pans ou des dodécaèdres triangulaires. La neige forme généralement des prismes triangulaires groupés en étoiles de formes très-variées et très-belles ; quelquefois on y trouve des prismes à 6 pans isolés ou groupés de diverses manières. La grêle présente aussi quelquefois une structure cristalline. La glace est incolore et transparente, elle conduit mal la chaleur et l'électricité. A une température située notablement au-dessous de 0°, on peut la réduire en poudre ferme et sèche ; et l'on peut, en la comprimant, à 0°, la transformer en une masse transparente homogène ; ce phénomène d'adhésion de la neige ou de la glace pilée porte le nom de *regel*.

122. L'eau bout à la température de 100°, sous une pression de 760^{mm} de mercure, et se réduit en un fluide élastique, ou vapeur, transparent, qui occupe un volume 1696 fois plus grand que le volume de

Digitized by Google

l'eau qui lui a donné naissance. L'ébullition ne se produit que lorsque la tension de la vapeur est devenue égale à la pression qui est exercée sur la surface de l'eau, c'est-à-dire, dans les circonstances ordinaires, à la pression atmosphérique; mais cette tension ou force élastique de la vapeur ne dépend absolument que de la température; mais, comme chaque pression exige, pour être équilibrée, une tension de vapeur différente, il s'en suit que la température d'ébullition varie pour les différentes pressions (*). Ainsi l'eau, sous une pression de deux atmosphères, bout à 120°,6 c'est-à-dire que la tension ou force élastique de la vapeur d'eau à cette température est suffisante pour faire équilibre à une pression de deux atmosphères, ou de deux fois 760^{mm} de mercure. Inversement, si l'on supprime la pression atmosphérique, c'est-à-dire si l'on opère dans le vide, le point d'ébullition de l'eau est abaissé à 20°. A une température plus basse, l'ébullition ne se produit pas, même dans le vide parfait, quoique à toutes les températures, même les plus basses, l'eau possède une tension de vapeur appréciable.

L'ébullition ou la production de vapeur dans le sein de l'eau ne se produit qu'à une certaine température, variable suivant la pression; mais l'évaporation lente à la surface a lieu à toutes les températures et elle dépend de la tension correspondante à chaque température. Cette évaporation se produit, en général, aussi bien dans l'air et les gaz que dans le vide; la rapidité avec laquelle elle a lieu est en raison inverse de la densité de l'air ou du gaz, mais la quantité de vapeur formée dans un espace donné est la même que dans le vide et ne dépend que de la température. La tension finale de la vapeur est sensiblement la même, qu'elle se forme dans le vide ou dans l'air. Ainsi, si l'on

(*) On appelle *tension de vapeur* la force élastique qui mesure la compression qu'il faut exercer pour condenser une vapeur à l'état liquide. Lorsque l'on essaye de ramener à un volume moindre un certain volume de vapeur ayant son maximum de tension à une température donnée, on n'augmente pas cette tension, comme cela a lieu pour les gaz, mais, en admettant que la température reste invariable, une partie de la vapeur se condense, de manière que celle qui reste conserve la tension primitive. Réciproquement, si l'on cherche à diminuer la tension d'une vapeur en faisant occuper à celle-ci un plus grand volume, on n'y parvient pas, en supposant qu'il y ait un excès de liquide en présence; car on provoquera la formation d'une nouvelle quantité de vapeur, de manière que sa tension restera la même. Mais si l'on opère de même, sans qu'il y ait un excès de liquide en présence, la vapeur se comportera comme un gaz et obéira à la loi de Mariotte. Et les gaz ne sont, dans le fait, que des vapeurs placées dans cette dernière condition, c'est-à-dire que ce sont des vapeurs de liquides extrêmement volatils et qui existent sous une pression de beaucoup inférieure à leur maximum de tension pour une température donnée. Beaucoup de gaz, comme on l'a vu par plusieurs exemples, peuvent être liquéfiés soit en augmentant assez la pression pour que celle-ci devienne supérieure au maximum de la tension du liquide à une température déterminée, soit en refroidissant assez le gaz pour que sa tension devienne plus faible que la pression qu'il supporte; soit enfin en combinant ces deux moyens. (*Note de l'auteur.*)

Digitized by Google

chauffe à 40° de l'eau renfermée dans la chambre barométrique (vide de Torricelli), on voit aussitôt la colonne mercurielle s'abaisser de 55mm, c'est-à-dire que la tension de la vapeur fera immédiatement équilibre à 55mm de mercure; la tension qui se produira finalement dans un espace clos rempli d'air dans lequel on portera de l'eau à 40° augmentera de la même quantité, c'est-à-dire de 55mm mais seulement peu à peu.

Comme toutes les substances volatiles chimiquement pures, l'eau possède une certaine tension de vapeur, variant avec la température. Le tableau suivant indique, d'après les recherches de M. Regnault, les tensions de la vapeur d'eau aux températures comprises entre les limites de — 30 et + 100°. Les données indiquées dans la première partie de ce tableau ont été obtenues directement en observant les abaissements successifs de la colonne barométrique produits en augmentant peu à peu la température d'une certaine quantité d'eau renfermée dans la chambre barométrique; les autres données ont été obtenues indirectement en faisant varier la pression à l'aide d'une pompe et notant les points d'ébullition correspondants à chaque pression; ces points d'ébullition indiquent la température à laquelle la tension de la vapeur fait équilibre à la pression exercée. En Angleterre, les variations de la pression atmosphérique occasionnent dans le point d'ébullition de l'eau des différences qui peuvent aller à 3° centigrades.

TENSION DE LA VAPEUR D'EAU AUX TEMPÉRATURES COMPRISES ENTRE — 30° C ET + 100° C.

TEMPÉRATURE.	PRESSION EN MILLIMÈTRES DE MERCURE.	TEMPÉRATURE.	PRESSION EN MILLIMÈTRES DE MERCURE.	TEMPÉRATURE.	PRESSION EN MILLIMÈTRES DE MERCURE.
— 30°	0,365	15°	12,699	60°	148,791
— 25°	0,553	20°	17,391	65°	186,945
— 20°	0,841	25°	23,750	70°	233,093
— 15°	1,284	30°	31,548	75°	288,517
— 10°	1,963	35°	41,827	80°	354,643
— 5°	3,004	40°	54,906	85°	433,041
0°	4,600	45°	71,391	90°	525,450
5°	6,534	50°	91,982	95°	633,778
10°	9,165	55°	117,478	100°	760,000

La pression restant constante, la température d'un liquide ne peut pas dépasser celle de son point d'ébullition, malgré l'augmentation de chaleur auquel ce liquide est soumis; cette augmentation de chaleur ne peut que provoquer, dans le même temps, une production plus considérable

Digitized by Google

de vapeur d'une tension égale à la pression extérieure. Mais si l'on échauffe de l'eau, ou un autre liquide, dans un espace clos, la pression augmente progressivement par suite de la formation continuelle de vapeur, de sorte que la température du liquide augmente de plus en plus en même temps que la tension, et cette dernière n'a d'autre limite que la résistance du vase; cette limite une fois atteinte, les parois du vase doivent céder, et elles cèdent avec explosion. Dans les arts mécaniques on emploie des vases très-résistants, munis de soupapes de sûreté, afin de pouvoir, sans danger, chauffer de l'eau bien au-dessus de 100°, pour produire des tensions de vapeur correspondantes. On utilise de semblables appareils, sous le nom de digesteur ou marmite de Papin, pour certaines opérations chimiques, telles que la préparation d'extraits animaux et végétaux; on peut ainsi faire agir chimiquement l'eau à une température qu'on ne pourrait pas atteindre en opérant sous la pression atmosphérique. La tension de la vapeur d'eau a été déterminée très-exactement par M. Regnault, aussi bien au-dessus qu'au-dessous de 100°. La pression, dans ces expériences, était exercée par une pompe foulante et l'on observait le point d'ébullition correspondant à chaque degré. Le tableau suivant indique ces résultats :

TENSIONS DE LA VAPEUR D'EAU DEPUIS 100° C. JUSQU'A 250,9° C. EXPRIMÉES EN ATMOSPHÈRES (760^{mm}).

TEMPÉRATURES.	ATMOSPHÈRES.	TEMPÉRATURES.	ATMOSPHÈRES.	TEMPÉRATURES.	ATMOSPHÈRES.
100°,0	1	184°,5	11	215°,5	21
120°,6	2	188°,4	12	217°,9	22
133°,9	3	192°,1	13	220°,3	23
144°,0	4	195°,5	14	222°,5	24
152°,2	5	198°,8	15	224°,7	25
159°,2	6	201°,9	16	226°,8	26
165°,3	7	204°,9	17	228°,9	27
170°,8	8	207°,7	18	230°,9	28
175°,8	9	210°,4	19		
180°,3	10	213°,0	20		

La chaleur latente de vaporisation de l'eau, c'est-à-dire, celle qui est absorbée par l'eau à 100° pour être transformée en vapeur à 100° est, d'après M. Regnault, égale à 537 calories : en d'autres termes, la chaleur nécessaire pour réduire en vapeur 1 kilogramme d'eau bouil-

Digitized by Google

lante, est suffisante pour élever de 0° à 100° $5^{kilg},37$ d'eau. Inversement, la vapeur produite par 1 kilogramme d'eau peut, en se condensant, élever $5^{kilg},37$ d'eau de 0° à 100°, c'est-à-dire, comme la vapeur à 100° passe à l'état d'eau à 100°, que l'on obtient ainsi $6^{kilg},37$ d'eau à 100°. Cette grande quantité de chaleur qui devient latente par la vaporisation de l'eau peut être utilisée dans la pratique, d'une manière très-avantageuse, comme moyen de chauffage.

Comme la température d'ébullition de l'eau à la pression normale de l'atmosphère (760^{mm}) est constante, on l'a choisie comme point fixe dans les échelles thermométriques. La régularité dans l'ébullition de l'eau et la constance qu'on observe dans la température de sa vapeur ; pour une même pression, tiennent à sa grande chaleur latente de vaporisation. Les vapeurs qui n'ont qu'une faible chaleur latente présentent cette particularité qu'elles se forment subitement, et quelquefois avec explosion, et les liquides qui produisent ces vapeurs ont des points d'ébullition souvent très-irréguliers. Pour que l'ébullition de l'eau soit régulière et se fasse à 100°, il faut que l'eau soit pure et que l'ébullition se fasse dans un vase de métal. Dans les vases en verre, le point d'ébullition de l'eau atteint souvent 101° et l'ébullition est irrégulière, on la ramène à 100° et on la régularise en plaçant dans l'eau un faisceau de fils de platine. Dans les vases enduits d'un vernis de gomme laque, l'ébullition est très-irrégulière et peut ne se faire qu'à 105° ; il se forme alors brusquement une grande quantité de vapeur qui, en se dégageant, ramène la température à 100° ; on attribue ce retard à une adhésion entre l'eau et les parois du vase.

Les sels dissous dans l'eau en élèvent le point d'ébullition : ainsi une solution saturée de chlorure de calcium ne bout qu'à 179°,5. Pour une même solution saline, le point d'ébullition est d'autant plus élevé qu'elle est plus riche en sel, mais il ne paraît pas exister de loi qui établisse une relation entre le point d'ébullition des différentes solutions salines. Ainsi une solution saturée d'azotate de potassium, qui renferme 335 parties de ce sel pour 100 parties d'eau, bout à 116°, tandis qu'une solution concentrée de carbonate de potassium qui renferme 205 parties de sel pour 100 d'eau bout à 135°. La vapeur produite par l'ébullition de ces solutions, se détend instantanément de manière à faire équilibre à la pression atmosphérique et à être ramenée à 100°.

La présence de l'air dans l'eau en favorise notablement l'ébullition. Les petites bulles d'air qui s'y développent forment autant de petites atmosphères dans lesquelles la vapeur peut se répandre. Quoique la majeure partie de l'air puisse être expulsée dès que l'eau entre en ébullition, il faut pour en purger l'eau complétement la soumettre

Digitized by Google

à une ébullition prolongée dans le vide. M. Donny, ayant soigneusement expulsé l'air de l'eau, vit le point d'ébullition de celle-ci atteindre la température 182°; à ce moment il se produisit un dégagement de vapeur tellement subit que le vase renfermant l'eau fut brisé.

123. Il a déjà été question de la décomposition qu'éprouve l'eau sous l'influence de la chaleur ou de l'électricité. On ne sait pas si la lumière peut exercer une action analogue, quoique M. Graham attribue à cette influence plutôt qu'à celle de la chaleur, la décomposition qu'éprouve l'eau sous l'influence du platine chauffé au rouge blanc. L'eau est décomposée par un très-grand nombre de substances simples ou composées. Les corps halogènes lui enlèvent l'hydrogène en mettant l'oxygène en liberté : c'est ainsi que le chlore produit la réaction $H^2O + Cl^2 = 2HCl + O$. La plupart des autres éléments, en agissant sur l'eau, mettent l'hydrogène en liberté, pour se combiner avec l'oxygène. Les métaux alcalins et alcalino-terreux occasionnent cette décomposition à la température ordinaire; le magnésium à 100°, et le fer, le zinc, l'uranium, etc., seulement au rouge. On observe une décomposition analogue lorsque l'on fait passer un courant de vapeur d'eau sur du charbon rouge : $2H^2O + C = CO^2 + 2H^2$, mais cette décomposition est toujours accompagnée d'une réaction secondaire produite par l'action d'un excès de charbon sur l'acide carbonique formé et qui donne naissance à de l'oxyde de carbone CO. Le phosphore décompose peu à peu l'eau, sous l'influence de la lumière, en se combinant à chacun de ses éléments, pour former de l'oxyde de phosphore et de l'hydrogène phosphoré. Les décompositions les plus importantes de l'eau par les corps composés sont celles qui sont provoquées par les oxydes acides et les oxydes basiques; ces décompositions donnent naissance aux hydrates acides, ou acides proprement dits, et aux hydrates basiques. L'anhydride sulfurique, SO^3, par exemple, se combine à l'eau H^2O pour former l'acide sulfurique H^2SO^4; de même, la chaux caustique produit l'hydrate de calcium H^2CaO^2. Ces réactions sont quelquefois très-énergiques : ainsi l'anhydride sulfurique produit au contact de l'eau le bruit que produirait un fer rouge; la combinaison de l'eau avec la chaux est accompagnée d'une grande élévation de température. Quoique, par l'application de la chaleur ou d'autres agents, on puisse dans bien des cas éliminer l'eau de ces hydrates ou de ces acides pour reproduire les oxydes et anhydrides correspondants, il n'y a pas de raison plausible d'admettre que cette eau ainsi éliminée se soit trouvée toute formée dans les composés qu'elle a abandonnés. Indépendamment des hydrates que nous venons de citer, il existe des combinaisons dans lesquelles on admet que les éléments de l'eau sont réellement groupés à

Digitized by Google

l'état d'eau. Ainsi, l'anhydride sulfurique qui se combine, comme nous l'avons vu, avec H^2O pour former l'acide H^2SO^4, peut aussi s'unir avec $2H^2O$ ou avec $3H^2O$ pour former $H^2SO^4.H^2O$ et $H^2SO^4.2H^2O$. Seulement, l'anhydride SO^3 et l'acide sulfurique H^2SO^4 diffèrent considérablement l'un de l'autre dans leurs réactions chimiques les plus importantes (*) ; mais les composés H^2SO^4,H^2 ; $SO^4.H^2O$ et $H^2SO^4.2H^2O$ présentent une grande similitude de réactions ; celles-ci ne varient qu'en intensité et ne dépendent que du degré de concentration de l'acide sulfurique. Il y a néanmoins des cas où il est difficile de décider si les éléments de l'eau forment partie intégrante d'une molécule, ou s'ils sont simplement accolés à cette molécule, à l'état d'eau toute formée.

124. L'eau qui est associée à une molécule solide est désignée sous le nom d'eau de constitution ou eau de cristallisation. Les sels notamment renferment souvent une quantité déterminée d'eau, et un même sel peut renfermer des quantités variables d'eau, mais variant suivant la loi des proportions multiples. Le sulfate de calcium cristallise avec deux molécules d'eau, le sulfate de cuivre avec cinq, et les sulfates de magnésium, de zinc, de fer, etc., avec sept. Le sulfate de sodium cristallise avec 10 ou avec 8 molécules d'eau ; le phosphate de sodium, avec 12 ou avec 7 molécules. Le borax cristallisant dans une solution bouillante saturée, se dépose en octaèdres réguliers renfermant 5 molécules d'eau de cristallisation ; lorsqu'il se dépose à une température plus basse, d'une solution moins concentrée, il se dépose en prismes rectangulaires obliques renfermant 10 molécules d'eau. En général, un sel renferme d'autant plus d'eau de cristallisation qu'il a cristallisé à une température plus basse et dans une solution moins concentrée. Les différentes molécules d'eau de cristallisation que renferme un sel sont retenues avec des énergies très-différentes. Ainsi, le sulfate de magnésium, exposé sur de l'acide sulfurique, retient toujours 2 molécules d'eau, dont l'une peut être éliminée en portant le

(*) « Ces deux corps n'ont aucune analogie ; dans aucune circonstance, ils ne se comportent de la même manière ; leurs fonctions sont entièrement différentes. Prenons l'acide sulfurique anhydre et le sulfate d'hydrogène (acide sulfurique) comme exemple. Le premier ne se combine pas avec les métaux, le second s'y combine en dégageant de l'hydrogène ; le premier peut s'unir directement aux oxydes, le second donne lieu à une double décomposition. Le premier ne décompose pas les chlorures et se combine avec quelques-uns d'entre eux ; le second les décompose. Le premier ne donne pas de sulfate d'ammonium avec le carbonate anhydre d'ammoniaque ; le second en donne. Le premier forme avec les alcaloïdes des acides ou acides amidés ; le second donne naissance à des sels. Le premier se combine avec le chlorure d'ammonium ; le second le décompose. Le premier agit d'une certaine façon sur les alcools, les amides, les carbures d'hydrogène ; le second agit d'une autre manière. Que l'on poursuive le parallèle aussi loin que l'on voudra, dans aucune circonstance il n'y aura d'analogie entre les réactions. Laurent, *Méthode de chimie.* » (*Citation de l'auteur*).

Digitized by Google

sel à 132°, tandis qu'il faut le soumettre à la température de 210° et même plus pour lui enlever la dernière. Cette dernière molécule d'eau, et dans d'autres sels, il peut y en avoir 2, 3 ou 4 retenues ainsi, est considérée par M. Graham comme *eau de constitution*. Cette eau de constitution peut quelquefois être remplacée par un oxyde basique ; il se forme ainsi des sels basiques. Certains sels, dits efflorescents, perdent une partie ou la totalité de leur eau de cristallisation par une simple exposition à l'air, à la température ordinaire : c'est ainsi que, à une température qui n'est pas inférieure à 6°, le carbonate de sodium, exposé dans une atmosphère moyennement sèche, perd 5 molécules d'eau, sur 10 qu'il renferme, et donne une poudre opaque blanche. Le sulfate de sodium cristallisé, qui renferme $10H^2O$, perd dans les mêmes circonstances toute son eau. La température et le degré de sécheresse de l'air auquel on expose un sel devront être d'autant plus grands que ce sel retiendra l'eau avec plus d'énergie. Ainsi le sulfate de cuivre cristallisé qui reste complétement inaltéré à l'air dans les circonstances ordinaires, s'effleurit si on l'expose dans une atmosphère privée entièrement d'humidité. L'efflorescence d'un sel n'est pas seulement facilitée par la température et le degré de sécheresse de l'air ambiant, mais aussi par toutes les circonstances qui hâtent l'évaporation de l'eau. C'est pourquoi un sel s'effleurit beaucoup plus rapidement dans le vide, surtout lorsque la vapeur d'eau émise par le sel peut être immédiatement absorbée par un corps avide d'eau. L'efflorescence d'un sel cristallisé se trouve beaucoup hâtée, si même cette condition ne la provoque, lorsque ses cristaux ont été dépolis. Faraday a observé que des cristaux bien formés, sans aucune lésion, de carbonate, de phosphate et même de sulfate de sodium ont pu se conserver pendant des années, dans des vases ouverts, sans qu'ils s'effleurissent. D'un autre côté on observe que des sels, réduits en poudre, abandonnent très-rapidement leur eau de cristallisation.

Dans des circonstances contraires, les sels et d'autres composés reprennent leur eau de cristallisation, quelquefois d'une manière très-frappante. Ainsi le gypse sec $CaSO^4$ mélangé à de l'eau produit une masse solide de gypse hydraté, ou plâtre $CaSO^4.2H^2O$. Lorsque l'on ajoute de l'eau à du sulfate de cuivre anhydre, ce sel prend immédiatement ses 5 molécules d'eau, et la température du mélange s'élève à 135°. Le sulfate de sodium calciné, exposé dans une atmosphère saturée d'humidité, absorbe rapidement les 10 molécules d'eau qu'il lui faut pour cristalliser. Beaucoup de sels, anhydres ou non, absorbent l'humidité de l'air en quantité indéterminée, ils deviennent humides et se liquéfient ; ces sels sont dits déliquescents : tels sont le carbonate de potassium K^2CO^3 et le chlorure de calcium $CaCl^2.6H^2O$. D'autres corps se

Digitized by Google

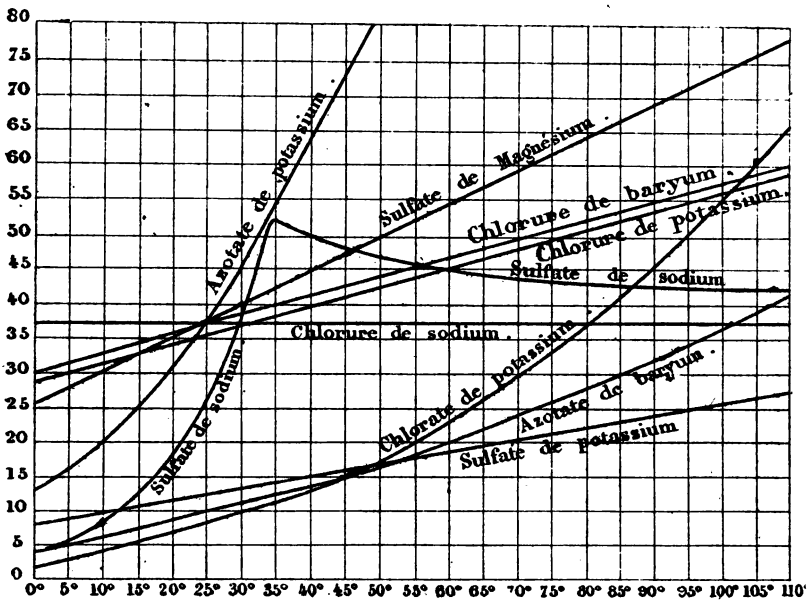
comportent de même : l'acide sulfurique $\dot{H}^2SO^4$, l'alcool C^2H^6O, la potasse KHO, sont très-avides d'eau. On fait fréquemment usage des sels et autres corps déliquescents, comme agents de dessiccation. Quelques corps employés comme tels, la chaux caustique et l'anhydride phosphorique, par exemple, agissent par leur affinité propre pour l'eau, qu'ils décomposent. On donne aux corps avides d'eau le nom de corps hygroscopiques.

125. L'eau jouit de la propriété de dissoudre un grand nombre de corps solides, liquides ou gazeux. L'alcool et l'eau se mélangent, ou se dissolvent, en toutes proportions. Mais la solubilité de certains corps est limitée ; il en est pour lesquels il n'est pas possible de déterminer cette limite. Ainsi, lorsque l'on agite de l'eau avec de l'éther, la solution atteint une certaine limite, mais si l'on abandonne ces liquides à eux-mêmes, ils se séparent de nouveau en partie, et chacun d'eux retient environ $\frac{1}{10}$ de l'autre en dissolution. L'huile paraît être complétement insoluble dans l'eau.

La quantité de sel que l'eau peut dissoudre est toujours limitée, et cette quantité varie d'un sel à l'autre. A la température ordinaire, l'eau peut dissoudre, par exemple $\frac{1}{700}$ de son poids de sulfate de calcium et $\frac{2}{5}$ de son poids de sulfate de magnésium. Dans l'acte de la dissolution, les premières portions d'un sel se dissolvent très-rapidement ; les parties suivantes, de plus en plus lentement jusqu'à ce que le point de saturation soit atteint. Quelques sels, entre autres le sel marin, se dissolvent toujours dans l'eau dans la même proportion, quelle que soit la température. Mais dans la plupart des cas la quantité de sel qui peut se dissoudre augmente avec la température et quelquefois cette augmentation est directement proportionnelle à l'accroissement de température, ou bien, pour chaque accroissement il y a une augmentation égale de sel dissous, les sulfates de magnésium et de potassium, les chlorures de potassium et de baryum en offrent des exemples, pour ces deux derniers sels, l'accroissement de solubilité est le même pour une même augmentation de température. Le plus souvent pourtant la solubilité augmente plus rapidement que la température ; c'est ce qui a lieu pour le chlorate de potassium et pour les azotates de potassium et de baryum. Dans quelques cas assez rares, la solubilité diminue avec la température : il en est ainsi pour la chaux, le citrate et le butyrate de calcium, ainsi que pour le sulfate de césium. Les solutions saturées de ces sels se troublent par l'ébullition ; celle du butyrate de calcium se prend presque en masse. Il arrive aussi, mais encore plus rarement, que la solubilité d'un sel augmente d'abord avec la température jusqu'à un certain

Digitized by Google

degré, à partir duquel elle diminue de nouveau à mesure que la température s'élève. Ainsi, la proportion de sulfate de sodium soluble dans une quantité d'eau donnée, augmente rapidement avec la température, jusqu'à 33°, puis diminue de nouveau progressivement à mesure que la température s'élève. Mais on est autorisé à croire que le sel éprouve une modification chimique à 33°, et que jusqu'à cette température on a affaire au sel hydraté, tandis qu'à partir de 33°, c'est le sulfate anhydre dont la solubilité est en jeu. On peut représenter la solubilité des sels dans l'eau par des courbes, comme on le voit ci-dessous : la ligne horizontale porte des chiffres indiquant les températures, tandis que la ligne verticale indique les proportions centésimales de sels dissous.



Lorsque deux ou plusieurs sels entrent en dissolution, ils éprouvent plus ou moins une double décomposition : c'est pourquoi les lois de solubilité d'un mélange de sels dans l'eau sont complexes. Une solution saturée d'un sel peut toujours encore dissoudre une certaine quantité d'un autre sel ; et l'eau peut toujours dissoudre une plus grande quantité de plusieurs sels mélangés qu'elle n'en peut dissoudre isolément de chacun d'eux, à cause de la décomposition mutuelle qui se fait entre eux : ainsi de l'eau saturée d'azotate de potassium pourra, après avoir dissous du chlorure de sodium, dissoudre une nouvelle quantité du pre-

Digitized by Google

mier sel, puisque, par l'échange qui se sera fait entre les deux, pour former du chlorure de potassium et de l'azotate de sodium, la solution ne sera plus saturée d'azotate de potassium et pourra en conséquence en prendre une nouvelle portion. L'influence de la pression sur la solubilité des sels n'a été jusqu'à présent qu'incomplétement étudiée.

La solubilité des corps solides ou liquides dans l'eau s'explique par une attraction mutuelle ou par une force de diffusion exercée réciproquement; le fait de la dissolution résultant de cette force se distingue des actions chimiques par certaines particularités. Les combinaisons chimiques n'ont lieu que suivant des rapports constants, tandis que la dissolution s'effectue dans des rapports indéterminés. Ainsi l'eau peut dissoudre des quantités quelconques de sel marin, en restant en deçà de son point de saturation ; la dissolution de l'alcool dans l'eau n'a pas de limite. En outre les actions chimiques s'exercent particulièrement entre des corps ayant des caractères chimiques opposés, tandis que la dissolution se fait surtout entre des corps qui présentent certaines analogies : ainsi, les métaux se dissolvent dans le mercure, les oxydes et les sels dans l'eau, les graisses et les résines dans l'huile, etc. De plus, les actions chimiques donnent naissance à des composés dont les propriétés s'écartent beaucoup de celles des corps réagissants; au contraire, lorsqu'il y a simplement dissolution, les caractères des corps en présence subsistent ; le sirop possède la saveur caractéristique du sucre ; l'eau camphrée, l'odeur aromatique du camphre; la décoction de tournesol, la couleur pourpre du tournesol, etc. Enfin, comme l'a fait remarquer Gay-Lussac, la dissolution d'un sel est accompagnée d'un abaissement de température, tandis que la formation chimique d'un hydrate a lieu avec élévation de température ; cette circonstance établit, d'après Graham, une distinction essentielle entre la dissolution et l'action chimique. Cette production de froid, qui n'est due qu'en partie à l'absorption de chaleur latente de fusion, se manifeste aussi bien dans la dissolution des hydrates que des sels anhydres, en tant que l'action est purement dissolvante. Ainsi, le sulfate de sodium hydraté $Na^2SO^4.10H^2O$ et l'azotate de potassium $KAzO^5$, qui est toujours anhydre, provoquent l'un et l'autre un abaissement de température par leur dissolution dans l'eau. Le sulfate de sodium anhydre, au contraire, se dissout avec élévation de température, due à sa transformation en hydrate, avant de se dissoudre.

Tous ces faits montrent qu'il est aisé de séparer les unes des autres les actions chimiques bien caractérisées des simples dissolutions ; mais il est des circonstances où cette distinction est beaucoup plus difficile à établir, si bien que quelques chimistes sont portés à considérer le phénomène de la dissolution et ceux qui l'accompagnent, comme une forme

Digitized by Google

particulière de l'action chimique, ou au moins comme un passage des actions chimiques aux actions purement mécaniques.

126. Tous les gaz sont plus ou moins solubles dans l'eau ; cette solubilité varie avec la nature du gaz, la température et la pression. Chaque gaz a, dans des conditions déterminées, son coefficient propre de solubilité ou d'absorption, non-seulement pour l'eau, mais aussi pour d'autres liquides. Ainsi, à la température ordinaire, et sous la pression normale, 100 volumes d'eau absorbent 100 volumes d'anhydride carbonique, tandis qu'ils n'absorbent que 2 volumes d'hydrogène. 100 volumes d'alcool peuvent dissoudre 288 volumes de gaz éthylène, tandis qu'une même quantité d'eau n'en dissoudra que 16 volumes. En général, la quantité d'un gaz qui se dissout dans l'eau, ou dans un autre liquide, diminue avec la température ; mais cette diminution de solubilité est indépendante de toute loi connue : elle est différente pour chaque gaz est différente aussi pour chaque abaissement de température. Pour les gaz peu solubles dans l'eau, l'influence de la température sur la solubilité est très-peu sensible ; pour l'hydrogène même, elle paraît être à peu près nulle. Le tableau suivant indique la solubilité des différents gaz dans l'eau, aux températures de 0° et de + 15° et sous la pression normale de 760^{mm}.

VOLUMES DE DIFFÉRENTS GAZ ABSORBÉS PAR 100 VOLUMES D'EAU.

	A 0° C.	A 15° C.
	vol.	vol.
Hydrogène	1,93	1,93
Azote	2,03	1,48
Air atmosphérique	2,47	1,79
Éthyle	3,15	2,15
Oxyde de carbone	3,28	2,43
Oxygène	4,11	2,99
Gaz des marais	5,45	3,91
Méthyle	8,71	5,08
Éthylène	25,65	16,15
Acide azoteux	130,52	77,80
Anhydride carbonique	179,67	100,20
Chlore	Hydrate solide.	236,80
Hydrogène sulfuré	437,06	323,26
Gaz anhydride sulfureux	6886,10	4356,40
Acide chlorhydrique	50580,00	45780,00
Ammoniaque	114800,00	78270,00

Les gaz peu solubles dans l'eau peuvent en être expulsés complétement par une ébullition prolongée ; les gaz solubles, au contraire, sauf

Digitized by Google

l'ammoniaque, ne se dégagent pas complétement. Lorsque, par exemple, on fait bouillir de l'eau saturée à la température ordinaire de gaz acide chlorhydrique, sous la pression normale, l'acide chlorhydrique se dégage d'abord plus rapidement que la vapeur d'eau, jusqu'à ce que la température ait atteint 100°; à partir de ce moment, le liquide renfermé dans la cornue et le liquide distillé renferment l'un et l'autre 20 pour 100 d'acide chlorhydrique, et cette composition reste constante pendant toute la durée de l'ébullition. D'un autre côté, si l'on distille une solution renfermant moins de 20 pour 100 d'acide chlorhydrique, elle perdra d'abord de l'eau par l'ébullition, jusqu'à ce qu'elle ait atteint ce même degré de concentration.

Suivant M. Roscoë cette constance de composition et de point d'ébullition ne tient pas à la formation d'un hydrate particulier, mais à ce qu'il s'établit un rapport constant entre la tension de la vapeur d'eau et celle du gaz. Ce dernier rapport varie avec la pression, de sorte qu'à chaque pression correspond un acide d'une certaine composition et bouillant à une certaine température.

Quoique la solubilité du gaz augmente pour chaque diminution de température, on remarque que les gaz peu solubles sont complétement mis en liberté par la congélation de l'eau. Les gaz solubles, au contraire, ne se dégagent pas, mais se solidifient avec l'eau, c'est ce que l'on observe pour l'ammoniaque et les acides chlorhydrique, sulfureux, sulfhydrique et carbonique.

L'action que la pression exerce sur la solubilité d'un gaz a d'abord été caractérisée par Henry, en 1803, qui a énoncé la loi suivante : Dans les mêmes conditions de température l'eau dissout toujours le même volume d'un gaz, que celui-ci soit sous la pression ordinaire ou qu'il soit comprimé. Ainsi, à 15° l'eau dissout son propre volume de gaz carbonique, quelle que soit la pression, et, comme le poids d'un gaz est directement proportionnel à la pression qu'il subit, l'eau dissoudra, à une pression double, un poids double de gaz carbonique. Inversement, lorsque la pression diminue, une partie du gaz dissous devient libre. Par conséquent, lorsqu'on place sous la machine pneumatique de l'eau saturée d'un gaz à la pression ordinaire, ce gaz s'en dégage proportionnellement à la diminution de pression, mais il n'est pas possible, par une simple diminution de pression, d'enlever tout le gaz que l'eau tient en dissolution, surtout lorsque c'est un gaz très-soluble dans l'eau, parce qu'ici encore, il s'établit un certain rapport entre la tension du gaz et celle de la vapeur d'eau. Une solution d'acide chlorhydrique, par exemple, placée sous le récipient de la machine pneumatique, perd d'abord du gaz acide chlorhydrique, mais

Digitized by Google

lorsqu'on est arrivé à une certaine diminution de pression, l'eau et l'acide se volatilisent ensemble. En 1805, Dalton a posé une loi qui porte son nom et qui est relative à l'absorption des mélanges gazeux. Cette loi dit que : dans l'absorption d'un mélange de gaz, la proportion dans laquelle chacun d'eux est absorbé varie avec la pression exercée par ce gaz, en d'autres termes, avec la proportion qu'il occupe dans le mélange. Chaque gaz est un vide pour les autres, c'est pourquoi dans un mélange gazeux, un gaz n'est pas influencé par la pression qu'exercent les autres ; il peut se répandre dans tout l'espace occupé par le mélange, aussi librement que dans le vide et la pression qu'il exerce lui-même correspondra à sa dilatation, c'est-à-dire qu'elle sera proportionnelle à sa quantité dans un espace donné. Dans l'air atmosphérique, par exemple, qui renferme $\frac{1}{5}$ d'oxygène et $\frac{4}{5}$ d'azote, l'oxygène n'exerce que $\frac{1}{5}$ de la pression atmosphérique tandis que l'azote exerce les $\frac{4}{5}$ de cette pression. La loi de Henry n'est évidemment qu'un cas particulier de la loi de Dalton, celui dans lequel le volume ou la pression de certains gaz est infiniment petit par rapport au volume ou à la pression du gaz considéré. Il résulte de la loi de Dalton que lorsque le volume d'un mélange gazeux est très-grand relativement au volume de l'eau, la quantité de chacun de ces gaz qui se dissout est égale au produit de son coefficient de solubilité par le chiffre exprimant sa proportion dans le mélange gazeux. Mais si le volume du mélange de gaz inégalement solubles est relativement petit, il faudra tenir compte des variations de pression de chacun des gaz, résultant de leur inégale absorption. Pour l'air, dont le volume est infiniment grand, ce calcul est le suivant :

	COEFFICIENT DE SOLUBILITÉ A 15°.		PROPORTION DANS L'AIR.		PROPORTION DE GAZ DISSOUS.
Oxygène.	0,0299	×	0,2096	=	0,00626
Azote.	0,0148	×	0,7904	=	0,01169
					0,01795

Le rapport $\frac{626}{1169} = \frac{7}{13}$ exprime que l'air dissous dans l'eau est formé, pour plus d'un tiers, de gaz oxygène. L'azote dissous dans l'eau paraît être plus facile à chasser par l'ébullition que l'oxygène.

Voici une autre conséquence de la loi de Dalton : lorsqu'une eau saturée d'un gaz est mise en contact avec un autre gaz, ce dernier déplacera une certaine quantité de celui qui est dissous, dans le rapport de leurs volumes respectifs, et si le volume du second gaz est infini, le premier se dégagera complétement de sa solution. Ainsi, si l'on place dans une atmosphère limitée d'air une dissolution de gaz

Digitized by Google

des marais dans l'eau, saturée à la pression normale, ce gaz se trouvant dans la même condition que s'il était dans le vide, se dégagera jusqu'à ce que sa force élastique, dans l'espace où il se répand, fasse équilibre à la solubilité de celui qui reste en solution. En même temps, l'eau dissout de l'air jusqu'à ce que la quantité qui s'en dissout corresponde à la force élastique, ainsi diminuée, de l'atmosphère ambiante. Si le volume de l'air est infini, le gaz des marais qui se dégage ne pourra jamais exercer une pression sur lui-même, et il se dégagera en totalité. C'est pourquoi il est impossible de conserver un gaz à l'état de pureté, si ce gaz est en contact avec un liquide capable de dissoudre de l'air. Car si du gaz des marais, par exemple, se trouve renfermé dans une cloche, sur de l'eau exposée à l'air, cette eau, absorbant de l'air, en abandonnera une partie dans l'atmosphère limitée de gaz des marais, qui est vide d'air; en même temps, elle dissoudra une certaine quantité de gaz des marais qu'elle abandonnera ensuite à l'atmosphère extérieure, et cet échange pourra se faire jusqu'à ce que tout le gaz des marais ait été absorbé et remplacé par un volume d'air qui, en raison de la moindre solubilité de l'air, sera notablement plus petit que le volume primitif de gaz renfermé dans la cloche.

L'exactitude des lois de Dalton et de Henry a été confirmée avec une grande rigueur par M. Bunsen. Ces lois ne subissent d'exception que pour les gaz très-solubles et liquéfiables, qui n'obéissent pas non plus rigoureusement à la loi de Boyle ou de Mariotte. Pour quelques gaz, comme l'ammoniaque, l'acide chlorhydrique, l'anhydride sulfureux, le chlore, la loi de Dalton et de Henry n'est exacte, d'après M. Roscoë, que dans des limites assez restreintes de température et de pression. Il est probable que la tendance de certains gaz à former avec l'eau des combinaisons chimiques complique aussi les résultats de leur absorption purement physique. Cela a lieu notamment pour l'absorption du chlore par l'eau, à de basses températures. L'absorption des gaz, surtout des gaz très-solubles, a lieu avec dégagement de chaleur ; le volume du liquide augmente notablement et sa densité croît proportionnellement à la quantité du gaz dissous, excepté pour l'ammoniaque. L'absorption des gaz n'est pas un phénomène instantané, elle est hâtée par l'agitation. Inversement, la mise en liberté d'un gaz dissous, provoquée par une diminution de pression, est loin d'être subite ; on rend ce dégagement plus actif par l'agitation ou par l'addition de corps poreux ou réduits en fragments anguleux. Les gaz sont beaucoup moins solubles dans les dissolutions salines que dans l'eau.

127. L'eau ne se rencontre pas dans la nature à l'état de pureté. Cependant la glace qui se forme à la surface des eaux douces donne par

Digitized by Google

sa fusion une eau qui, sauf de faibles traces d'ammoniaque et d'acide carbonique, ne renferme pas d'impuretés. On se procure de l'eau pure par la distillation. Il est bon de rejeter les portions qui distillent en premier, parce qu'elles peuvent renfermer des principes volatils étrangers ; on devrait également ne pas pousser la distillation jusqu'au bout, pour ne prendre que les parties moyennes. Pour certaines expériences qui nécessitent un degré de pureté absolue de l'eau, il faut la distiller deux fois, d'abord avec de l'acide phosphorique pour retenir les alcalis volatils, puis avec de la potasse caustique ou de la chaux pour fixer les acides volatils.

L'*eau de pluie* recueillie dans le voisinage des grandes villes renferme d'habitude, outre de l'azotate et du carbonate d'ammonium, du sulfate d'ammonium et des substances organiques et même des chlorures alcalins fixes, ces principes ont, en partie, pour origine la combustion des grandes quantités de bois et de charbon qui s'opère journellement dans les villes. Dans les campagnes même, la première pluie qui tombe, après un temps de sécheresse, est souillée de carbonate et d'azotate d'ammonium et de matières organiques, tandis que l'eau qui tombe ensuite est presque exempte d'impuretés. L'*eau des rivières* est formée principalement d'eau de pluie tombée dans des régions plus élevées d'où elle descend en traversant peu à peu le sol de part en part, pour se rendre finalement dans la mer. Les caractères des eaux fluviales sont très-variables ; il dépendent surtout de la nature du sol que ces eaux traversent. Les eaux de la Tamise qui traversent principalement des terrains d'alluvions, renferment environ $0^{gr},256$ par litre (18 grains par gallon de $4^{litres},545$) de matières dissoutes ; les deux tiers de ces substances sont du carbonate de calcium, les autres sels les plus importants sont le sulfate de calcium et le chlorure de sodium. Les eaux de la Dee à Aberdeen, qui coulent en partie sur un terrain granitique, ne renferment guère que $0^{gr},043$ par litre (3 grains par gallon) de principes salins, formés principalement de carbonate calcaire et de sels de potassium provenant de la désagrégation des feldspaths. La Swansea, qui traverse des couches carbonifères riches en pyrites, renferme $0^{gr},05$ et plus, par litre, de substances fixes formées principalement de sulfate de calcium. Parmi les fleuves allemands, le Rhin, l'Elbe et le Danube sont surtout riches en carbonate calcaire. La richesse de ces mêmes fleuves en matières salines varie beaucoup avec les époques et suivant la distance des sources et de l'embouchure ; elle varie, pour ces trois fleuves, entre 11 et 23 pour 100.000 (Bischof) (*).

(*) L'eau de Seine, prise au pont d'Ivry, en amont de Paris, renferme $0^{gr},240$ par litre dont $0^{gr},152$ de carbonate acide de calcium, $0^{gr},060$ de bicarbonate de magnésie ;

Digitized by Google

Dans le voisinage des villes, l'eau des rivières est en général plus ou moins souillée par le débit des égouts.

Les *eaux de sources* doivent également leur origine aux eaux pluviales; seulement celles-ci, après avoir traversé des couches considérables de terrain, reviennent à la surface du sol, soit naturellement, soit par des travaux de forage. En général, les eaux de sources, exerçant leur action dissolvante sur une masse de terrain beaucoup plus considérable, sont plus riches en principes salins que les eaux de rivières. Néanmoins les rivières ont fréquemment les sources pour origine, ou tout au moins celles-ci leur fournissent-elles un contingent considérable.

La composition des eaux de sources et des eaux de puits varie beaucoup, suivant la nature des couches que traversent ces eaux. Les eaux de puits de Londres reposent sur trois terrains différents, elles jaillissent soit des sables siliceux qui recouvrent le lehm londonien, soit de ce lehm lui-même, soit enfin de puits artésiens forés au-dessous du lehm, dans de l'argile plastique, du sable ou du calcaire. Les puits artésiens sont proprement ceux dans lesquels l'eau s'élève par la seule pression hydrostatique, lorsque, par des forages convenables, on a traversé des terrains plus ou moins poreux emprisonnant des couches d'eau considérables ; c'est à tort que l'on étend quelquefois cette dénomination à des puits très-profonds d'où l'eau ne sort même souvent que par l'intermédiaire d'une pompe. L'eau des puits de Londres, provenant des couches les moins profondes, a une composition très-variable, suivant la localité et suivant certaines circonstances; elle renferme $0^{gr},028$ à $0^{gr},170$ de résidu solide par litre (20 à 120 grains par gallon) et est, comme les eaux de toutes les grandes villes, souillée d'une quantité plus ou moins grande de produits d'égouts. L'eau provenant des couches argileuses du terrain londonien se distingue par sa grande teneur en sulfate de calcium ; les eaux de cette nature sont dites *séléniteuses*, à cause du nom de sélénite, donné au sulfate de calcium par les minéralogistes. L'eau des puits artésiens de Londres a une composition très-constante, elle est tout à fait exempte de principes organiques; elle a une réaction alcaline très-marquée, qui persiste par une ébullition prolongée et qui est due à la présence d'une proportion notable de carbonate de sodium, provenant sans doute de l'action des eaux de pluie riches en acide carbonique sur des silicates sodiques qui se rencon-

$0^{gr},010$ de sulfate de sodium et $0^{gr},010$ de chlorure de magnésium. L'eau prise au pont Notre-Dame renferme $0^{gr},331$ de substances solides par litre, réparties à peu près dans les mêmes proportions; à Chaillot, en aval de Paris, elle renferme $0^{gr},432$ de substances salines par litre. (Boutron et Henry.)

Digitized by Google

trent immédiatement au-dessus des couches de craie dans lesquelles les eaux se réunissent. Cette eau, qui ne renferme pas plus de 0gr,045 à 0,060 de carbonate calcique par litre (3 à 4 grains par gallon) ne doit pas être confondue avec les eaux calcaires proprement dites qui jaillissent dans les environs de Londres et qui ne contiennent pas de carbonate de sodium, mais de 0,270 à 0gr,360 de carbonate de calcium par litre. Les *eaux des lacs* sont, en général, de même nature que les eaux des fleuves qui coulent dans les mêmes régions ; ces lacs en effet ne sont souvent qu'un développement de ces eaux sur une grande surface, ou des réservoirs en communication avec ces cours d'eaux. Les eaux des lacs sont également alimentées en grande partie par les eaux qui coulent dans les couches superficielles du sol, quelquefois pourtant aussi par des sources. On trouve surtout des lacs dans les parties montagneuses des formations les plus anciennes ; leurs eaux sont quelquefois extrêmement peu chargées de substances salines. Les eaux du Loch Katrine qui alimentent la ville de Glascow ne renferment environ que 0gr,035 de sels par litre $\left(2\frac{1}{2}\right.$ grains par gallon$\left.\right)$.

Les eaux que l'on emploie aux usages domestiques, ou eaux potables, provenant des rivières, des sources ou des lacs, sont dites crues ou douces, suivant qu'elles possèdent à un degré plus ou moins grand la propriété de coaguler le savon. Cette coagulation est due à la formation de composés insolubles des acides gras du savon avec la chaux ou la magnésie contenues dans les eaux. Pour apprécier le degré de crudité d'une eau, M. Clarke emploie une solution alcoolique titrée de savon qu'il laisse tomber goutte à goutte, à l'aide d'une burette, dans un volume donné d'eau, jusqu'à ce que le savon ne se coagule plus, ce qui est indiqué par la formation d'une mousse persistante ; la quantité de savon nécessaire pour produire cette mousse indique le degré de crudité de l'eau. La solution titrée de savon est faite de telle sorte que chaque degré qu'elle indique corresponde à 1 grain de carbonate de calcium par gallon (0gr,0141 par litre). Tel est aussi le principe de la méthode hydrotimétrique recommandée par MM. Boutron et Boudet. Lorsque la crudité des eaux est due à du sulfate de calcium, on peut la corriger par une addition convenable de carbonate de sodium ; lorsque, au contraire, elle est due à du carbonate acide de calcium, il suffit de la faire bouillir ou d'y ajouter de l'eau de chaux ; dans les deux cas, on se débarrasse de la chaux dissoute en la précipitant à l'état de carbonate neutre.

L'*eau de mer* possède, en général, une composition très-uniforme,

Digitized by Google

quoique pourtant la quantité totale de sels ne soit pas rigoureusement la même dans les différentes mers. La densité de l'eau de mer est égale, environ, à 1,027; elle renferme en moyenne 35 à 36 grammes de matières salines par litre (2500 grains par gallon), dont 25 à 27^{gr} environ de chlorure de sodium et 5^{gr},78 à 7^{gr} de sulfate de magnésium. La richesse de l'eau de mer en matières salines va toujours en croissant; l'eau pure qui s'évapore à la surface des mers, se transforme en pluie qui tombe en partie sur la surface des continents dont elle traverse le sol de part en part, se chargeant des substances solubles qu'elle y rencontre pour retourner finalement à la mer sous forme de fleuves tenant des matières salines en dissolution. La mer est ainsi le réservoir de toutes les substances solubles que les eaux enlèvent à la croûte terrestre.

Les *eaux minérales* sont caractérisées par la présence d'une substance qui ne se trouve pas habituellement dans les eaux, ou d'une substance normale qu'elle renferme en grande quantité. Ces eaux ont une température qui, en général, reste constante; pour quelques-unes, dites *eaux thermales*, cette température est notablement plus élevée que celle de l'atmosphère. Les principales variétés d'eaux minérales sont les *eaux ferrugineuses*, les *eaux sulfureuses* ou *hépatiques*, les *eaux minérales salines* et les *eaux acidules*. Les eaux ferrugineuses sont ou carbonatées, comme les eaux de Turnbridge, Dribourg, Schwalbach, Pyrmont, ainsi que celles d'Orezza en Corse, de Soultzbach, etc.; soit crénatées, comme les eaux de Porla en Suède et de Forges en France; soit enfin sulfatées; telles sont les eaux de Passy et de l'île de Wight, ces dernières renferment en outre du sulfate d'aluminium.

Les eaux sulfureuses renferment de l'hydrogène sulfuré, auquel elles doivent leur odeur désagréable. Les principales sources sulfureuses en Angleterre sont celles de Harrogate et de Moffat (Écosse); en Allemagne, celles d'Aix-la-Chapelle, de Bade; en France, celles de Luchon, de Barèges, d'Aix, etc.

Les eaux minérales salines sont très-variées. Il en est de célèbres qui renferment de fortes quantités de sulfates de sodium et de magnésium. Le premier de ces sels se trouve surtout dans les eaux de Leamington, de Cheltenham, de Carlsbad et de Marienbad; le second caractérise les eaux de Scarborough, d'Epsom, de Saidschütz, de Pullna, de Friederichshall auxquelles il communique une saveur amère très-prononcée. Les sources qui renferment principalement du chlorure de sodium sont celles de Nantwich et de Droitwich, ainsi que celles de Leamington et de Cheltenham, en Angleterre; celles de Hombourg, Kissingen, etc., en Allemagne; celles de Salies, de Niederbronn, etc., en France. Ces eaux

Digitized by Google

renferment en général aussi de petites quantités de bromures et d'iodures. Certaines eaux se distinguent par la présence de sels calcaires, sulfates, chlorures et carbonates; telles sont celles de Bath, Buxton, Bristol, en Angleterre. Les eaux de Carlsbad (Sprudelquelle) renferment beaucoup de sulfate calcique. La plupart de ces eaux sont thermales. Il en est qui sont alcalines et carbonatées (carbonate acide de sodium), telles sont les eaux de Vichy, de Vals, d'Ems, etc., qui n'ont pas de représentant en Angleterre. Quant aux eaux acidules qui doivent surtout leurs propriétés à de l'acide carbonique libre, les plus remarquables sont celles de Seltz ou Selters, de Soultzmatt, de Condillac, etc., qui sont des *eaux de table*. Les eaux des Geysirs d'Islande se distinguent par leur grande teneur en silice; celle-ci, en effet, constitue la moitié du résidu que ces eaux donnent par l'évaporation.

Peroxyde d'hydrogène (eau oxygénée).

Symbole H^2O^2. — Poids moléculaire 34.

128. Cette combinaison remarquable fut découverte en 1818 par Thenard. On la prépare généralement :

α. Par l'action de l'acide chlorhydrique sur l'hydrate de peroxyde de baryum, d'après l'équation

$$2HCl + BaO^2 = BaCl^2 + H^2O^2.$$

Pour que le rendement soit satisfaisant, il faut que le peroxyde de baryum soit pur, et surtout exempt d'oxydes des métaux pesants, notamment d'oxyde de manganèse. Dans un vase à précipité, placé dans un mélange réfrigérant, on verse une quantité connue d'acide chlorhydrique que l'on étend de 8 à 10 fois son volume d'eau; on y ajoute ensuite peu à peu une quantité de bioxyde de baryum insuffisante pour saturer tout l'acide chlorhydrique, en ayant soin de délayer ce bioxyde dans de l'eau, de manière à en former une bouillie homogène; ce bioxyde doit se dissoudre sans effervescence. On verse ensuite dans la liqueur, avec précaution, de l'acide sulfurique étendu, pour précipiter la baryte dissoute et remettre ainsi l'acide chlorhydrique en liberté,

$$H^2SO^4 + BaCl^2 = BaSO^4 + 2HCl,$$

sur lequel on fait agir ensuite une nouvelle portion de bioxyde de baryum, en ayant soin de filtrer d'abord la liqueur pour séparer le sulfate de baryum précipité. On renouvelle à plusieurs reprises cette série d'o-

Digitized by Google

pérations ; et après six ou sept additions de peroxyde de baryum l'eau est assez chargée de peroxyde d'hydrogène. On y ajoute ensuite du sulfate d'argent en faisant finalement cette addition avec précaution, pour précipiter exactement le chlorure de baryum qui existe dans la liqueur ; de cette manière tout le chlore, tout le baryum et tout l'excès d'acide chlorhydrique sont précipités.

$$Ag^2SO^4 + BaCl^2 = BaSO^4 + 2AgCl$$
$$Ag^2SO^4 + 2HCl = H^2SO^4 + 2AgCl$$

On filtre et on neutralise exactement la liqueur, rendue acide par un peu d'acide sulfurique, en y ajoutant avec précaution de l'hydrate de baryum. Après la filtration du sulfate barytique ainsi précipité, on soumet la liqueur, qui ne contient plus que de l'eau et du peroxyde d'hydrogène, à l'évaporation dans le vide, au-dessus d'un vase contenant de l'acide sulfurique. L'eau s'évapore beaucoup plus rapidement que le peroxyde d'hydrogène qui se concentre ainsi et qui peut même s'obtenir finalement exempt d'eau. Le peroxyde d'hydrogène lui-même se volatilise lentement, et ne doit, en conséquence, pas rester trop longtemps dans le vide sec.

β. M. Pelouze abrége beaucoup les opérations en ajoutant l'hydrate de peroxyde de baryum à une solution d'acide hydrofluosilicique et non d'acide chlorhydrique ; on sépare par filtration le précipité de fluosilicate de baryum, et on évapore la liqueur filtrée dans le vide sec. La plupart des réactions du peroxyde d'hydrogène peuvent se faire avec la solution aqueuse non concentrée ou même avec la solution primitive de peroxyde de baryum dans l'acide chlorhydrique.

129. Le peroxyde d'hydrogène (eau oxygénée) est un liquide incolore, transparent, sirupeux, d'une densité égale à 1,452 ; il ne se solidifie pas à — 30°. Il se volatilise dans le vide, sans décomposition ; il décolore le tournesol, ainsi que les autres matières colorantes végétales, sans préalablement le faire virer au rouge. Sa saveur est métallique et astringente ; il attaque vivement la peau et les muqueuses, en produisant des escarres blanches. C'est une combinaison très-instable, qui se défait par le simple contact de certaines substances, et même spontanément par une légère élévation de température, en produisant de l'eau et de l'oxygène. La décomposition d'une quantité notable de peroxyde d'hydrogène concentré est fréquemment accompagnée d'explosion, d'une élévation de température et même d'une production de lumière.

Pour déterminer la composition du peroxyde d'hydrogène, on peut chauffer un poids connu de cette substance, étendue d'eau pour modé-

Digitized by Google

rer la décomposition, et recueillir l'oxygène sur le mercure, dans des tubes gradués.

Comme l'on devait s'y attendre, le peroxyde d'hydrogène est un puissant agent d'oxydation. Il transforme l'acide arsénieux en acide arsénique, le sulfure de plomb en sulfate ; les hydrates de protoxyde de manganèse, de fer, de cobalt, en hydrates de sesquioxydes, et même celui de manganèse, en peroxyde ; les hydrates barytique, strontique et calcique sont précipités à l'état de peroxydes correspondants insolubles. La solution concentrée de peroxyde d'hydrogène réagit très-énergiquement sur certains éléments, tels que l'arsenic, le sélénium, le molybdène, en les transformant en produits supérieurs d'oxydation.

Certains corps, le charbon de bois, quelques métaux, notamment le noir de platine, quelques oxydes et peroxydes déterminent, par leur simple contact, une décomposition plus ou moins vive de peroxyde d'hydrogène, sans qu'ils éprouvent eux-mêmes aucune modification. L'or, le platine, l'argent, surtout lorsqu'ils sont obtenus par précipitation, ou qu'ils sont à l'état spongieux, produisent cette décomposition avec le plus d'intensité et avec élévation de température. Les solutions de peroxyde d'hydrogène à réaction acide résistent plus à ces influences qu'une solution de peroxyde d'hydrogène pur ; la présence d'un alcali, au contraire, favorise ces réactions. L'action décomposante de ces corps est encore assez obscure ; ces actions sont dites *catalytiques* (voy. § 116).

[Il se fixe directement sur certains métaux, tels que le fer, l'aluminium, l'argent, le thallium, le magnésium, en produisant des hydrates d'oxyde ou de sesquioxyde :

$2Fe + 3H^2O^2 = (Fe^2)^{VI}H^6O^6$	Hydrate ferrique.	
$Mg + H^2O^2 = Mg''H^2O^2$	Hydrate de magnésie soluble.	
$2Ag + H^2O^2 = 2Ag'HO$	Hydrate d'oxyde d'argent.	(Weltzien.)]

[Suivant M. Carius, le peroxyde d'hydrogène peut également se fixer directement sur certains corps composés ; ainsi en agissant sur l'éthylène, il produit l'hydrate d'éthylène ou glycol.

$$C^2H^4 + H^2O^2 = C^2H^6O^2]$$

Mais le caractère le plus singulier du peroxyde d'hydrogène est de produire des actions réductrices. Lorsque l'on ajoute du peroxyde d'hydrogène, ou son analogue le peroxyde de baryum, à certaines substances oxygénées, il se dégage de l'oxygène ; et cet oxygène provient non-seulement du peroxyde d'hydrogène, mais aussi de la substance oxygénée réagissante : tels sont les protoxydes d'argent et de mercure, les per-

Digitized by Google

oxydes de manganèse et de plomb, les chromates, manganates, permanganates et ferricyanures. Un certain nombre de ces réactions furent déjà observées en 1818 par Thenard, lorsqu'il découvrit le peroxyde d'hydrogène ; depuis, elles ont été examinées de plus près et expliquées par M. Brodie, en 1850.

D'après ce savant, le deuxième atome d'oxygène du peroxyde d'hydrogène se trouve non-seulement plus faiblement retenu, mais il éprouve aussi, par son association avec un élément électro-positif tel que l'hydrogène ou le baryum, une polarisation qui l'oriente contrairement à l'oxygène contenu dans les protoxydes instables ou faiblement retenu par les peroxydes à tendance plus ou moins acide. En conséquence, lorsque le peroxyde d'hydrogène ou de baryum se trouve en présence de ces oxydes, les atomes d'oxygène inversement polarisés se combinent et il en résulte une réduction mutuelle, dans le sens des équations suivants :

1. $\dot{Mn}\bar{O}\bar{O} + \dot{H}^2\bar{O}\dot{O} = \dot{Mn}\bar{O} + \dot{H}^2\bar{O} + \dot{O}\bar{O}.$
2. $\dot{A}g\bar{A}g\bar{O} + \dot{H}^2\bar{O}\dot{O} = \dot{A}g\bar{A}g + \dot{H}^2\bar{O} + \dot{O}\bar{O}.$
3. $2\dot{C}r\bar{O}^3 + 3\dot{H}^2\bar{O}\dot{O} = \dot{C}cr\bar{O}^3 + 3\dot{H}^2\bar{O} + 3\dot{O}\bar{O}.$
4. $I^2 + \dot{H}^2\bar{O}\dot{O} + 2\dot{H}\bar{I} + \dot{O}\bar{O}.$

M. Brodie a fait voir que, dans la troisième et la quatrième réaction, la quantité d'oxygène dégagée est exactement celle qui est exprimée par les équations. Dans les deux autres, la quantité d'oxygène est un peu plus forte, par suite d'une décomposition catalytiqne du peroxyde d'hydrogène ; l'argent métallique, en effet, a la propriété de décomposer ce peroxyde par sa seule présence, et il en résulte que l'oxygène dégagé de l'oxyde d'argent n'est que les 49 centièmes au lieu de 50 de l'oxygène total mis en liberté. Dans aucun cas, la quantité d'oxygène fournie par le peroxyde d'hydrogène n'est inférieure à la moitié de tout l'oxygène mis en liberté. Les équations ci-dessus sont tout à fait comparables à quelques autres qui expriment la mise en liberté d'hydrogène ou de radicaux composés :

$$\dot{Cu}\bar{H} + \dot{H}\bar{Cl} = \dot{Cu}\bar{Cl} + \dot{H}\bar{H} \qquad \text{(Wurtz).}$$

$$\dot{Zn}(C^2\dot{H}^5)^2 + 2(C^2\dot{H}^5)\bar{I} = \dot{Zn}\bar{I}^2 + 2(C^2\dot{H}^5)(C^2\dot{H}^5)$$

M. Schœnbein qui évidemment n'avait pas eu connaissance des recherches de M. Brodie, a également attiré l'attention sur les phénomènes de désoxydation produits par le peroxyde d'hydrogène, et a fait voir que ce composé rend l'ozone inactif. Il envisage l'ozone comme de

Digitized by Google

l'oxygène essentiellement négatif $\dot{O}$, formant les oxydes, *ozonides*, d'argent, de manganèse, etc., et qui, dans les réactions mentionnées plus haut est neutralisé par l'oxygène essentiellement positif, ou *antozone* $\dot{O}$ contenu dans le peroxyde d'hydrogène. M. Brodie au contraire envisage la polarité de l'oxygène comme dépendant de la nature du corps avec lequel il est combiné, et comme ne se produisant qu'au moment même où l'oxygène est mis en liberté.

M. Schœnbein a confirmé l'observation de MM. Meidinger et autres relative à la formation de peroxyde d'hydrogène dans l'électrolyse de l'eau. Il a également montré, avec beaucoup de vraisemblance, qu'il se forme des traces de peroxyde d'hydrogène dans une foule d'oxydations lentes en présence de l'eau, telles que celles du phosphore, de l'éther, du zinc, etc., et il envisage cette formation comme déterminée par l'autre réaction, ou comme la provoquant. Lorsque le zinc s'oxyde au contact de l'air humide, il se forme en même temps une certaine quantité de peroxyde d'hydrogène qui reste dissous dans l'eau et dont on peut reconnaître la présence par des réactions chimiques; l'équation suivante rend compte de cette formation:

$$\dot{Z}n + \dot{H}^2\bar{O} + \dot{H}^2\bar{O} + \dot{O}\bar{O} = \dot{Z}n\dot{H}^2\bar{O}^2 + \dot{H}^2\bar{O}\dot{O}$$

On peut reconnaître la présence de quantités même très-faibles de peroxyde d'hydrogène, par ses propriétés oxydantes ou réductrices. C'est ainsi qu'une dissolution très-étendue de peroxyde d'hydrogène décolore l'indigo, surtout en présence de sulfate ferreux qui ne paraît agir dans ce cas que comme transport de l'oxygène du peroxyde d'hydrogène sur l'indigo; l'iodure de potassium est également décomposé, avec mise en liberté d'iode, en faisant intervenir le sulfate ferreux ; on peut ainsi découvrir de très-faibles traces de peroxyde d'hydrogène, en profitant de l'action qu'exerce l'iode libre sur l'empois d'amidon. On peut aussi reconnaître sa présence par l'emploi du permanganate de potassium qui est instantanément décoloré; le peroxyde d'hydrogène ajouté à un mélange de chlorure ferrique et de ferricyanure rouge de potassium y produit un précipité bleu. Il réduit l'acide chromique à l'état de sesquioxyde de chrome, en produisant d'abord un phénomène d'oxydation qui se manifeste par la production d'acide perchromique très-instable ; cette combinaison est d'un bleu très-intense, elle est soluble dans l'éther et cette solution présente une certaine stabilité, de sorte que si l'on veut retrouver du peroxyde d'hydrogène dans une liqueur, on y verse une couche d'éther, puis une goutte d'une solution étendue d'acide chromique et l'on agite; l'éther prend alors une belle teinte bleue.

Digitized by Google

Le radical composé du peroxyde d'hydrogène, HO, est équivalent à un atome de l'élément chlore, Cl, ou des autres halogènes, qu'il peut remplacer dans un grand nombre de réactions. Une des méthodes les plus avantageuses d'oxydation, et qui est d'un emploi général, consiste à enlever d'abord l'hydrogène d'un composé, en tout ou en partie, et à y substituer un corps halogène, puis, par l'emploi de l'eau, à remplacer à son tour cet élément halogène par le radical HO du peroxyde d'hydrogène. Nous obtenons, par exemple, l'acide bromacétique par l'action du brome sur l'acide acétique,

$$C^2H^4O^2 + Br^2 = C^2H^3BrO^2 + HBr$$

puis, cet acide bromacétique se transforme en acide glycolique ou oxacétique par l'action de l'eau :

$$C^2H^3BrO^2 + H.HO = C^2H^3(HO)O^2 \text{ ou } C^2H^4O^3 + HBr$$

On peut évidemment envisager l'eau comme un dérivé de l'acide chlorhydrique dans lequel le radical simple Cl est remplacé par le radical composé HO :

Acide chlorhydrique. . .	H.Cl	H.HO	Eau.
Chlore.	Cl.Cl	HO.HO	Peroxyde d'hydrogène.
Chlorure d'éthyle. . . .	C^2H^5.Cl	C^2H^5.HO	Alcool.
Chlorure de benzoïle. . .	C^7H^5O.Cl	C^7H^5O.HO	Acide benzoïque.
Chlorure de sulfuryle. .	$(SO^2)''.Cl^2$	$(SO^2)''.(HO)^2$	Acide sulfurique.
Chlorure de phosphoryle.	$(PO)'''.Cl^3$	$(PO)'''.(HO)^3$	Acide phosphorique.

Oxydes et Hydrates.

130. Nous avons vu, en parlant de l'acide chlorhydrique HCl, que les chlorures se subdivisent facilement en protochlorures, bichlorures, tétrachlorures et hexachlorures. Les oxydes, si on les rapporte au type eau se classent de même dans les groupes suivants :

HCl	Acide chlorhydrique.	H^2O	Eau.
$Ag'Cl$	Chlorure d'argent (proto.).	Ag'^2O	Oxyde (proto-) d'argent.
$Pt''Cl^2$	Chlorure platineux (bi-).	$Pt''O$	Oxyde (proto-) platineux.
$Bi'''Cl^3$	Chlorure de bismuth (tri-).	Bi'''^2O^3	Oxyde (tri-) de bismuth.
$Pt^{iv}Cl^4$	Chlorure platinique (tétra-).	$Pt^{iv}O^2$	Oxyde (bi-) platinique.
$Ffe^{vi}Cl^6$	Chlorure de ferricum (hexa-).	$Ffe^{vi}O^3$	Oxyde (tri-) de ferricum.

Tandis que l'hydrogène du type HCl est indivisible, il arrive fréquem-

Digitized by Google

ment que celui du type eau H^2O peut être remplacé seulement par moitié, ou être remplacé par deux éléments différents :

Type.	H^2O	Eau.
Hydrates basiques et oxydes.	KHO	Hydrate de potassium.
	K^2O	Oxyde de potassium.
Hydrates acides et oxydes, ou oxacides et anhydrides.	HClO	Acide hypochloreux.
	Cl^2O	Anhydride hypochloreux.
Oxydes salins ou oxysels.	KClO	Hypochlorite de potassium.

Ainsi, on peut rapporter au type simple H^2O différentes classes d'oxydes, mais ceux que l'on peut rapporter aux types condensés H^4O^2, H^6O^3, etc., sont presque innombrables. Les considérations générales auxquelles donnent lieu les propriétés des oxacides et des oxysels trouveront place autre part ; nous ne considérerons ici, d'une manière sommaire, que les principales classes d'oxydes, plus ou moins basiques, leurs propriétés et leur mode de génération. Les distinctions entre les oxydes basiques, acides et salins ne peuvent pas être nettement établies, elles sont surtout conventionnelles. Par analogie, tous ces corps appartiennent à une seule et même classe, celle des oxydes ; mais nous voyons que certains hydrates ont une tendance toute spéciale à échanger leur hydrogène contre un élément métallique (basique, électro-positif) ; ces hydrates forment, comme nous l'avons vu, les hydrates acides ou les acides proprement dits. Les hydrates basiques, au contraire, échangent de préférence leur hydrogène contre un élément halogène ou un radical acide (électro-négatif). Mais, comme on l'a déjà fait remarquer, les éléments basiques et les élements acides diffèrent entre eux par degrés insensibles, de telle sorte qu'il est impossible de les séparer nettement les uns des autres. De même, il est impossible d'établir une différence fondamentale entre un oxysel, tel que le sulfate ferreux $FeSO^4$, et un oxyde double, tel que le fer chromé, $FeCr^2O^4$ ou $FeCcrO^4$. Après avoir fait ces réserves, nous diviserons les oxydes salins et les oxydes plus ou moins basiques comme il suit :

α. Oxydes ne renfermant qu'un atome d'oxygène et formés d'après le type H^2O. — Tous les métaux monoéquivalents, ou susceptibles de remplacer l'hydrogène atome par atome forment des protoxydes M^2O ou des monohydrates ayant pour formule générale MHO, M désignant un atome de métal. Les métaux de ce groupe sont le lithium, le sodium, le potassium, le rubidium, le césium, le thallium et l'argent, auxquels il faut ajouter le cuivre (cuprosum), le mercure (mercurosum) et l'or (aurosum). (Voy. § 42.)

Les oxydes des métaux biéquivalents, c'est-à-dire dont chaque atome

Digitized by Google

remplace deux atomes d'hydrogène, appartiennent également à cette classe. Ces oxydes ont pour forme générale M″O, M″ désignant un atome d'un métal ayant pris la place de H^2 dans H^2O. Les métaux qui forment ces oxydes sont les plus nombreux ; ce sont : le calcium, le strontium, le baryum, le magnésium, le zinc, le cadmium, le chrome (chromosum), le manganèse (manganosum), le fer (ferrosum), le cobalt (cobaltosum), le nickel (nickelosum), le cuivre (cupricum), le mercure (mercuricum), le plomb, le palladium, le platine (platinosum), l'étain (stannosum) et quelques autres. Mais les hydrates de ces oxydes dérivent du type H^4O^2 : ainsi l'oxyde de calcium Ca″O et l'hydrate de calcium $Ca''H^2O^2$ sont respectivement équivalents de H^2O et de H^4O^2 (*). Pour la clarté de l'exposition, seulement, nous ne séparerons pas les hydrates de leurs oxydes. Les hydrates de lithium, de sodium, de potassium (de thallium, de césium, de rubidium), de calcium, de strontium, de baryum sont solubles dans l'eau ; leurs solutions colorent en bleu le papier de tournesol rouge, brunissent le papier de curcuma, et occasionnent des précipités dans les solutions de tous les autres métaux. Les autres hydrates sont insolubles ou très-peu solubles ; les hydrates de magnésium, de plomb, de mercure et d'argent se dissolvent en très-petite quantité. Les hydrates de lithium, sodium, potassium, sont un peu volatils, mais indécomposables à des températures très-élevées. Les autres hydrates de cette classe se décomposent par la chaleur en oxyde et eau, à des températures très-différentes : l'hydrate cuivrique, par exemple se décompose au-dessus de 100° : $Cu''H^2O^2 = Cu''O + H^2O$; l'hydrate de calcium, ou chaux hydratée, ne se décompose qu'à la chaleur rouge, en donnant de l'eau et de la chaux vive. Les protoxydes de lithium, sodium, potassium, thallium se décomposent par l'action de l'eau en produisant les hydrates correspondants

$$Na^2O + H^2O = 2NaHO.$$

Les oxydes de calcium, strontium, baryum s'unissent directement à l'eau pour former des hydrates solubles dans l'eau, mais beaucoup moins que les précédents. Les autres protoxydes sont insolubles dans l'eau qui ne s'y combine en général pas ; l'oxyde de magnésium pourtant, par un contact prolongé avec l'eau, s'hydrate : il est assez soluble pour bleuir le papier rouge de tournesol.

(*) Les anhydrides et acides bibasiques se rapportent également à des types différents. Ainsi l'acide sulfurique $H^2(SO^2)''O^2$ dérive du type H^4O^2, tandis que l'anhydride $(SO^2)''O$, ou SO^3 dérive du type simple H^2O. Les acides et anhydrides monobasiques, au contraire, appartiennent tous au même type, H^2O.

Digitized by Google

[Le magnésium se combine directement au peroxyde d'hydrogène :

$$Mg^2 + H^2O^2 = MgH^2O^2]$$

et forme ainsi un hydrate qui est très-soluble (Weltzien).

Les oxydes de cuprosum et de mercurosum Cu^2O, Hg^2O et leurs hydrates ont une tendance, dans certains cas, à se décomposer en oxyde de cupricum ou de mercuricum et en mètal :

$$Hg'^2O = Hg''O + Hg.$$

Les protoxydes et protohydrates sont décomposés par presque tous les acides, en donnant des sels et de l'eau. Pour chaque molécule de protoxyde ou de protohydrate, il y a une molécule d'eau d'éliminée, tandis qu'il y en a deux pour chaque molécule d'un dihydrate :

$$CaO + 2HCl = H^2O + CaCl^2$$
$$CaH^2O^2 + 2HCl = 2H^2O + CaCl^2$$
$$Hg'O + HCl = H^2O + Hg'Cl$$

De même que certains protoxydes, en s'unissant à l'eau, donnent des dihydrates, deux protoxydes peuvent s'unir entre eux pour former des oxydes doubles, combinaisons dont les propriétés sont peu caractéristiques ; tels sont l'oxyde zincopotassique $K^2Zn''O^2$ et l'oxyde stannoso-sodique $Na^2Sn''O^2$, etc. Ces oxydes renferment toujours deux atomes d'un métal monoatomique très-électro-positif et un atome d'un métal diatomique relativement électro-négatif.

β. Oxydes renfermant deux atomes d'oxygène et formés suivant le type eau doublé H^4O^2. — Cette classe comprend, outre les hydrates des métaux diatomiques et les oxydes doubles dont il vient d'être question : 1° les bioxydes des métaux tétratomiques, tels que l'oxyde de palladium $Pd^{IV}O^2$; l'oxyde de platine (platinicum) $Pt^{IV}O^2$, etc. Les hydrates correspondants à ces oxydes, comme l'hydrate platinique $Pt^{IV}H^4O^4$, et les oxydes doubles tels que $K^4Pt^{IV}O^4$ dérivent du type condensé H^2O^4.

Les bioxydes et leurs hydrates sont tous insolubles dans l'eau ; par la chaleur, ils se décomposent en eau et bioxyde

$$PtH^4O^4 = 2H^2O + PtO^2.$$

Au type H^4O^2 se rattachent aussi des oxydes doubles dans lesquels 3 atomes d'hydrogène sont remplacés par un métal triatomique, comme l'oxyde de bismuth, et le quatrième par un métal monoatomique, comme le sodium ; par exemple $Na'Bi'''O^2$.

Digitized by Google

Les acides décomposent tous les oxydes de cette classe pour produire des sels ; pour chaque molécule d'oxyde décomposé, il y a deux molécules d'eau éliminées :

$$Pt^{IV}O^2 + 4HCl = Pt^{IV}Cl^4 + 2H^2O.$$

2° Indépendamment de ces bioxydes salifiables, il en existe d'autres, renfermant O^2, dont les propriétés sont bien différentes. Dans ces bioxydes, qui peuvent être rapportés au type peroxyde H^2O^2, le second atome d'oxygène est très-faiblement retenu ; ces bioxydes sont généralement connus sous le nom de peroxydes, pour les distinguer des bioxydes salifiables. Ils ne forment pas de chlorures correspondants, ni de sels; traités par l'acide chlorhydrique, par exemple, ils ne donnent pas de tétrachlorure (*), mais des bichlorures, en même temps qu'il se forme soit du peroxyde d'hydrogène, soit du chlore :

$$Ba''O^2 + 2HCl = H^2O^2 + Ba''Cl^2$$
$$Mn''O^2 + 4HCl = 2H^2O + Mn''Cl^2 + Cl^2$$

Les peroxydes de baryum, de strontium, de calcium, de potassium et de sodium ont une tendance marquée à former du peroxyde d'hydrogène, tandis que ceux des métaux moins basiques, manganèse, plomb et argent, dégagent du chlore lorsqu'on les traite par l'acide chlorhydrique ; mais cette différence n'est pas très-rigoureuse, car tous les peroxydes, chauffés avec de l'acide chlorhydrique concentré, dégagent du chlore. Ils donnent tous de l'oxygène et un sulfate neutre lorsqu'on les traite par l'acide sulfurique concentré :

$$Ba''O^2 + H^2SO^4 = H^2O + O + Ba''SO^4$$
$$MnO^2 + H^2SO^4 = H^2O + O + Mn''SO^4.$$

L'oxygène qui provient du peroxyde de baryum est fortement ozoné; celui du peroxyde de manganèse parait aussi renfermer des traces d'ozone. Nous pouvons envisager les peroxydes comme une classe de corps spéciale et les représenter par des formules particulières :

$H^2O.O$	Peroxyde	d'hydrogène.	$SrO.O$	Peroxyde	de strontium.
$Na^2O.O$	—	de sodium.	$BaO.O$	—	de baryum.
$K^2O.O$	—	de potassium.	$MnO.O$	—	de manganèse.
$Ag^2O.O$	—	d'argent.	$PbO.O$	—	de plomb.
$CaO.O$	—	de calcium.			

(*) [M. Nicklès a pourtant obtenu un tétrachlorure de manganèse $MnCl^4$, en faisant arriver de l'acide chlorhydrique sec sur du peroxyde de manganèse et de l'éther

Digitized by Google

Nous voyons pourtant que, dans certaines circonstances, quelques-uns de ces oxydes peuvent former des sels. Ainsi les peroxydes de manganèse et de plomb peuvent se dissoudre dans l'acide acétique pour former des diacétates. Il existe, en outre, d'autres bioxydes salifiables qui jouent quelquefois le rôle de peroxydes : tel est le bioxyde de palladium $Pd^{IV}O^2$. Il ne paraît donc pas exister une différence bien tranchée entre les bioxydes salifiables et les peroxydes neutres (dits aussi *singuliers*); les considérations auxquelles donnent lieu les peroxydes à trois atomes d'hydrogène conduisent à la même manière de voir. La plupart des peroxydes dont nous venons de nous occuper existent aussi à l'état d'hydrates.

3° Plusieurs oxydes métalliques et pseudo-métalliques, à deux atomes d'oxygène pour un de métal, présentent un caractère acide et correspondent à des tétrachlorures. Ces oxydes sont surtout les suivants :

SeO^2	Anhydride	sélénieux.
TeO^2	—	tellureux.
SiO^2	—	silicique.
SnO^2	—	stannique.
TiO^2	—	titanique.
ZrO^2	—	zirconique.
TaO^2	—	tantalique

γ. Oxydes renfermant trois atomes d'oxygène et formés suivant le type eau triplé H^6O^3.

1° Cette classe renferme les oxydes (ou sesquioxydes) des métaux triatomiques, et leurs hydrates, ainsi que les trioxydes des métaux hexatomiques. Le trioxyde qui présente le caractère basique le plus prononcé est celui de bismuth Bi'''^2O^3. Dans le trioxyde d'or et d'antimoine, Au'''^2O^3 et Sb'''^2O^3, les caractères basiques et acides se contrebalancent; tandis que le caractère basique du trioxyde d'arsenic Ar'''^2O^3 est fort peu prononcé. Ce dernier est très-peu soluble dans l'eau, et par sa dissolution, il se transforme en acide arsénieux $As^2O^3 + 3H^2O = 2H^3As'''O^3$. Les trioxydes basiques sont tous à peu près insolubles dans l'eau ; celui de bismuth est complétement insoluble. Ils forment tous des hydrates dont la composition est imparfaitement établie ; l'hydrate bismuthique récemment précipité renferme probablement $H^3Bi'''O^3$; mais par la dessiccation, il perd H^2O et se transforme en hydrate $HBi'''O^2$. Cette classe renferme, en outre, les oxydes salifiables

placés dans un mélange réfrigérant, seulement il ne l'a pas isolé et ne l'a observé qu'en combinaison avec l'éther $[MnCl^4, 12(C^4H^{10}O) + 2H^2O]$. C'est un composé vert extrêmement instable.]

Digitized by Google

des métaux hexatomiques, notamment ceux d'aluminium, de ferricum, de chromicum, de céricum et, peut-être, de thallicum :

$$All^{vi}O^{3} \text{ ou } (Al^{2})^{vi}O^{3}$$
$$Ffe^{vi}O^{3} \text{ ou } (Fe^{2})^{vi}O^{3}$$
$$Ccr^{vi}O^{3} \text{ ou } (Cr^{2})^{vi}O^{3}$$
$$Cce^{vi}O^{3} \text{ ou } (Ce^{2})^{vi}O^{3}$$
$$Ttl^{vi}O^{3} \text{ ou } (Tl^{2})^{vi}O^{3}$$

Les hydrates correspondants à ces oxydes dérivent du type $H^{12}O^{6}$, par exemple, $H^{6}All^{vi}O^{6}$, $H^{6}Ffe^{vi}O^{6}$, etc. Ces hydrates présentent peu de stabilité ; la chaleur leur fait perdre de l'eau et les transforme en hydrates inférieurs ; l'hydrate ferrique $H^{6}Ffe^{vi}O^{6}$, chauffé à 120°, perd $H^{4}O^{2}$ et donne l'hydrate $H^{2}Ffe^{vi}O^{4}$; en chauffant plus fort, ce dernier devient $Ffe^{vi}O^{3}$.

Les hydrates de trioxydes sont, en général, facilement solubles dans les acides ; mais les trioxydes peuvent exister sous différentes modifications *, les unes solubles, les autres insolubles dans les acides. Tous les trioxydes salifiables et leurs hydrates forment, avec les acides, des sels correspondants, avec élimination, les premiers de trois molécules d'eau, les seconds de six :

$$Bi'''^{2}O^{3} + 6HCl = 3H^{2}O + 2Bi'''Cl^{3}$$
$$H^{6}All^{vi}O^{6} + 6HCl = 6H^{2}O + All^{vi}Cl^{6}.$$

2° Quelques trioxydes présentent le caractère de peroxydes, c'est-à-dire que, traités par les acides, ils donnent, non pas un sel correspondant, mais un bisel en dégageant en même temps l'oxygène. Les trioxydes de nickel et de cobalt sont des peroxydes, au même titre que ceux de plomb et de baryum. Les caractères du trioxyde de manganèse le placent dans une position intermédiaire : il sert de trait d'union entre les teroxydes salifiables de fer, de chrome, etc., et les peroxydes neutres de cobalt et de nickel. Ainsi, il se dissout dans l'acide chlorhydrique froid pour former un hexachlorure hydraté très-instable,

$$Mmn^{vi}O^{3} + 6HCl = 3H^{2}O + Mmn^{vi}Cl^{6}$$

qui, par la chaleur se décompose en dichlorure et chlore :

$$MmnCl^{6} = 2Mn''Cl^{2} + Cl^{2}.$$

(*) [Quelques hydrates peuvent être obtenus en solution aqueuse, tels sont les hydrates de fer et d'aluminium isolés par dialyse : ces solutions présentent cela de remarquable qu'elles sont précipitées et par les acides et par les bases, ainsi que par la plupart des solutions salines. (Graham.)]

Digitized by Google

3° Certains trioxydes réagissent sur les acides d'une manière particulière ; ils se comportent comme si les deux tiers de leur oxygène étaient plus énergiquement retenus par le métal que le dernier tiers, le trioxyde d'uraniam $Uu^{vi}O^3$ en est l'exemple le plus frappant. Ses réactions donnent à penser qu'il est le protoxyde d'un radical oxygéné UO jouant le rôle d'un métal ; ce trioxyde peut être représenté par la formule $(UO)^2O$ analogue à celle du protoxyde de potassium K^2O et dans laquelle UO joue le rôle du radical métallique nonoatomique K. Le groupe UO peut passer, comme un métal, d'une combinaison dans une autre, en remplaçant un atome d'hydrogène ou d'un corps monoéquivalent : ainsi

$$Cu''O + 2HAzO^3 = H^2O + Cu(AzO^3)^2$$
$$(UO)^2O + 2HAzO^3 = H^2O + 2(UO)'AzO^3$$

Le trioxyde d'antimoine Sb^2O^3 et celui de ferricum $Ffe^{vi}O^3$ se comportent de même dans quelques circonstances et paraissent alors avoir les formules $(SbO)^2O$ et $(FeO)^2O$. Beaucoup de silicates d'alumine paraissent contenir l'alumine AlO^3 à l'état de $(AlO)^2O$. Ce qui caractérise le teroxyde d'uranium, c'est qu'il n'agit jamais comme les autres teroxydes salifiables, mais toujours comme l'oxyde d'uranyle $(UO)^2O$. Les oxydes qui réagissent de cette manière ont été nommés par Laurent oxydes basyliques ; leurs sels, sels basyliques, les *basyles* ou *basylides* étant les radicaux eux-mêmes, hypothétiques ou non, tels que l'uranyle (UO).

δ. Oxydes renfermant 4 atomes d'oxygène et formés suivant le type eau condensé H^8O^4.—Cette classe renferme, outre les hydrates des oxydes à deux atomes d'oxygène, certains oxydes doubles (oxydes salins) auxquels on assignait autrefois la formule M^3O^4 $\left(\text{oxyde } \frac{3}{4}\right)$, mais dont la formule doit être doublée; tels sont l'hématite brune $H^2Ffe^{vi}O^4$, l'oxyde de fer magnétique $Fe''Ffe^{vi}O^4$, le fer chromé $Fe''Ccr^{vi}O^4$, l'oxyde manganoso-manganique $Mn''Mmn^{vi}O^4$ et quelques autres. Les acides décomposent ces oxydes en produisent deux espèces de sels :

$$Fe''Ffe^{vi}O^4 + 8HCl = 4H^2O + FeCl^2 + FfeCl^6$$

D'autres oxydes de cette classe présentent les caractères de peroxydes. L'oxyde rouge de plomb, ou minium, a pour composition Pb^3O^4. Nous pouvons également, si nous faisons abstraction des différences qui existent entre le ferrosum et le ferricum ($Ffe = 2Fe$), exprimer l'oxyde de fer magnétique par la formule Fe^3O^4. Mais ces deux

Digitized by Google

corps, minium et oxyde magnétique, se comportent très-différemment vis-à-vis des acides, le premier se décompose d'après l'équation :

$$Pb^3O^4 = 2PbO + PbO^2 \text{ (oxyde singulier ou non salifiable).}$$

et le second, suivant :

$$Fe^3O^4 = FeO + FfeO^3 \text{ (oxyde salifiable).}$$

La formule rationnelle du minium est donc bien différente de celle de l'oxyde de fer magnétique, et se représente par

$$(PbO)^2PbO^2 \text{ ou } Pb''.Pb^{IV}O^4.$$

Un même métal peut former divers oxydes et hydrates; le manganèse en est l'exemple le plus saillant. Les protoxydes et leurs hydrates sont presque tous basiques, puis viennent les sesquioxydes. Le caractère acide d'un hydrate est d'autant plus prononcé qu'il renferme plus d'oxygène :

$H^2Mn''O^2$	Hydrate manganeux.	$Mn''O$	Oxyde de manganosum.
$H^2Mmn^{VI}O^4$	Hydrate manganique.	$Mn''Mmn^{VI}O^4$	Oxyde 3/4 ou manganoso-manganique.
H^2MnO^4	Acide manganique.	$Mmn^{VI}O^3$	Trioxyde de manganèse.
$HMnO^4$	Acide permanganique.	MnO^2	Peroxyde.

Le manganèse forme encore d'autres oxydes et hydrates moins connus.

Les relations qui existent entre les principales classes de chlorures, d'oxydes et d'hydrates sont mises en évidence par le tableau suivant, les dénominations proto-, bi-, etc., se rapportant aux chlorures.

	CHLORURES	HYDRATES.	OXYDES.
Proto	$Ag'Cl$	$HAg'O$	Ag^2O
Di	$Ca''Cl^2$	$H^2Ca''O^2$	$Ca''O$
Tri	$Sb'''Cl^3$	$H^3Sb'''O^3$	Sb'''^2O^3
Tétra	$Pt^{IV}Cl^4$	$H^4Pt^{IV}O^4$	$Pt^{IV}O^2$
3/4	—	$HBi'''O^2$	$NaBi'''O^2$
Hexa	$FfeVICl^6$	$H^6FfeVIO^6$	$FfeVIO^3$
6/8	—	$H^2FfeVIO^4$	$Fe''CcrVIO^4$.

131. On rencontre un certain nombre d'oxydes métalliques dans la nature : notamment des oxydes de fer ; te trioxyde $FfeO^3$ existe sous le nom de fer oligiste ou d'hématite rouge, l'hydrate H^2FfeO^4, sous le nom d'hématite brune, l'oxyde $FeFfeO^4$, sous le nom d'oxyde de fer magnétique : on y trouve également plusieurs oxydes de manganèse ; la pyrolusite MnO^2 et quelques autres plus rares, parmi lesquels le trioxyde $MmnO^3$ ou braunite, et son hydrate H^2MmnO^4 ou manganite ; la hausmannite et

Digitized by Google

l'oxyde MnMmnO⁴; la varvicite est un oxyde de manganèse d'une composition particulière. Le principal minerai d'étain est son oxyde SnO² ou cassitérite; celui du chrome est le fer chromé FeCcrO⁴ et celui de l'urane est la pechblende U″UuO⁴. L'oxyde d'aluminium AlO³ naturel constitue le corindon, le rubis, le saphir, etc. Le diaspore est de l'hydrate d'aluminium; la brucite, de l'hydrate de magnésium. Le rutile, la brookite, l'atanase sont de l'oxyde de titane naturel TiO². Enfin, les trioxydes d'antimoine et de bismuth, les deux oxydes de cuivre, et plusieurs autres, existent aussi à l'état naturel.

132. On peut, par les procédés suivants, produire artificiellement les oxydes et hydrates métalliques :

α. On prépare généralement les hydrates de calcium, de strontium et de baryum par l'action de l'eau sur leurs oxydes. Les hydrates solubles de lithium, sodium et potassium qui peuvent s'obtenir de la même manière, se préparent généralement en décomposant la solution de leurs carbonates, sulfates ou sulfures par d'autres bases; on décompose d'habitude les carbonates alcalins par la chaux ou la baryte, les sulfates par la baryte; les sulfures par l'oxyde de cuivre. On prépare souvent de même l'hydrate de baryum par l'action de l'oxyde de cuivre sur son sulfure ou sur son sulfhydrate. Les hydrates solubles se produisent également par l'action de l'eau sur le métal lui-même. Quant aux hydrates insolubles, ils s'obtiennent en général par l'action des hydrates solubles ou de l'ammoniaque, quelquefois de l'hydrate de magnésium, sur les sels solubles correspondants; on peut aussi employer les carbonates alcalins pour opérer cette précipitation, lorsque les hydrates à précipiter ne se combinent que difficilement à l'acide carbonique.

$$Sn''Cl^2 + H^2O + CaCO^3 = CaCl^2 + H^2Sn''O^2 + CO^2$$
$$FfeCl^6 + 3H^2O + 3CaCO^3 = 3CaCl^2 + H^6FfeO^6 + 3CO^2$$

Enfin, dans quelques cas, l'eau bouillante agit sur les solutions métalliques comme les alcalis :

$$Bi'''(AzO^3)^3 + 3H^2O = 3HAzO^3 + H^3Bi'''O^3.$$

l'azotate de tellure est décomposé par l'eau de la même manière.

On obtient les hydrates de peroxydes très-basiques par l'action directe de l'eau sur les peroxydes anhydres; on peut aussi précipiter les solutions salines correspondantes par le peroxyde d'hydrogène; enfin, les peroxydes métalliques prennent naissance par l'action du chlore sur les protoxydes en suspension dans l'eau :

$$Cl^2 + 2KdO + 2Co''O = 2KCl + Cco''O^3 + H^2O$$

Digitized by Google

Les hydrates ferreux et manganeux absorbent directement l'oxygène de l'air pour se transformer en hydrates de trioxyde.

β. On prépare souvent les oxydes anhydres par l'action directe de l'oxygène sur le métal. Quelques oxydes, surtout ceux des métaux volatils, arsenic, zinc, cadmium, mercure, etc., peuvent s'obtenir par la calcination du métal au contact de l'air ou de l'oxygène.

L'oxyde de plomb, qui est très-fusible, se prépare en grand par le grillage du plomb dans un courant d'air. L'oxyde de fer magnétique (oxydes des battitures) se produit lorsqu'on forge, au contact de l'air, le métal porté au rouge ; les deux oxydes de cuivre se forment dans des circonstances semblables. Certaines combinaisons métalliques, soumises à l'action directe de l'oxygène, peuvent également produire les oxydes ; c'est ainsi qu'on obtient l'anhydride arsénieux ou un mélange d'oxydes de fer et de cuivre par le grillage à l'air des sulfures correspondants. On prépare le peroxyde d'argent en soumettant l'azotate d'argent à l'action de l'oxygène naissant qui se dégage au pôle positif d'une batterie voltaïque. Un grand nombre d'oxydes, calcinés dans un courant d'oxygène, absorbent ce gaz et se transforment en produits d'oxydation supérieure ; c'est ainsi que l'on prépare les peroxydes de baryum, de plomb, etc.

On opère fréquemment cette fixation d'oxygène en ayant recours à l'intervention d'un composé riche en oxygène. Les oxydes d'étain et d'antimoine, par exemple, s'obtiennent facilement par l'action de l'acide azotique concentré sur le métal ou sur son sulfure ; d'autres fois, on emploie pour cela l'azotate de potassium ou nitre en fusion ; dans ce dernier cas, si l'oxyde qui se forme a des tendances acides, on l'obtient sous forme de sel potassique. Nous avons déjà mentionné la facilité avec laquelle certains métaux décomposent l'eau ou la vapeur d'eau au rouge, en s'oxydant.

γ. Un certain nombre d'oxydes s'obtiennent, non par oxydation, mais par réduction d'un oxyde supérieur. C'est ainsi, par exemple, que le peroxyde de manganèse donne, par la calcination, l'oxyde intermédiaire $MnMn^{IV}O^4$, que l'acide chromique ou les chromates à métal volatil (chromate de mercure ou d'ammonium) donnent le sesquioxyde de chrome. On obtient l'oxyde cuivreux Cu^2O en réduisant l'oxyde cuivrique CuO par le cuivre métallique ; l'oxyde de tungstène $W^{IV}O^2$, par l'action de l'hydrogène sur l'acide tungstique, au rouge. Quelquefois ces réductions peuvent être produites par l'hydrogène de l'ammoniaque en décomposition. Le molybdate d'ammonium, par exemple, donne par la calcination de l'oxyde de molybdène.

δ. Une des méthodes le plus généralement employées pour préparer

Digitized by Google

les oxydes anhydres consiste à calciner l'hydrate correspondant, ou bien le carbonate, l'oxalate, l'azotate ou le sulfate. Presque tous les hydrates métalliques donnent de l'oxyde lorsqu'on les chauffe à une température qui, pour les différents hydrates, varie entre 100° et la température rouge. Les hydrates de lithium, sodium et potassium ne sont pas décomposés par la chaleur seule, néanmoins ils peuvent fournir l'oxyde correspondant lorsqu'on les traite par un métal convenable :

$$2NaHO + Na^2 = 2Na^2O0 + H^2.$$

Tous les carbonates métalliques, sauf ceux de baryum, de sodium, de potassium, et jusqu'à un certain point, de lithium, donnent de l'oxyde lorsqu'on les calcine. On prépare ainsi la chaux vive, ou oxyde de calcium, par la calcination du carbonate. On se procure souvent les oxydes de nickel et de cobalt par la calcination de leur oxalates ; ceux de mercure, de cuivre, de baryum, par la calcination de leur azotate ; et ceux de fer et d'aluminium, par la calcination de leur sulfate.

133. Les oxydes sont en général opaques, d'un aspect terreux et privés de l'éclat métallique. A l'exception des peroxydes d'argent, de plomb et de manganèse, ils sont mauvais conducteurs de l'électricité. Leur densité, sauf celle des oxydes alcalins, est en général inférieure à celle du métal correspondant. Quelques oxydes naturels sont très-durs ; cette dureté est infiniment supérieure à celle du métal. Ils sont tous solides à la température ordinaire, mais la plupart sont fusibles : ceux de plomb et de bismuth, au rouge naissant ; ceux de cuivre et de fer, au rouge blanc ; ceux d'aluminium et de baryum à la flamme du chalumeau à gaz oxygène et hydrogène. Quant à celui de calcium, on n'est point parvenu, jusqu'à présent, à le fondre. A l'encontre de ce que présentent les chlorures qui sont plus fusibles que leur métal, les oxydes fondent beaucoup plus difficilement que ces derniers, à l'exception pourtant de l'oxyde de fer magnétique, du trioxyde de chrome et du tétroxyde de molybdène. Les bioxydes d'osmium et de ruthénium, les trioxydes d'arsenic et d'antimoine et le bioxyde de tellure se volatilisent facilement.

Un grand nombre d'oxydes sont décomposés par la chaleur, à des températures diverses. Ceux d'or, d'argent, de platine et de mercure sont réduits à l'état métallique au rouge naissant. A une température plus élevée, les peroxydes de baryum, de cobalt, de nickel et de plomb sont ramenés à l'état de protoxyde ; les trioxydes (sesquioxydes) de manganèse et de fer à l'état d'oxyde intermédiaire (magnétique). L'anhydride arsénique, calciné au rouge, est réduit à l'état d'anhydride arsénieux ; l'acide chromique à l'état d'oxyde chromique.

Digitized by Google

Les oxydes métalliques supérieurs, chauffés plus ou moins fortement dans un courant d'hydrogène sont ramenés facilement à un degré inférieur d'oxydation. A une température élevée, les oxydes sont tous ramenés à l'état métallique par l'hydrogène, à l'exception des oxydes d'aluminium, de chrome, de manganèse, de magnésium, de baryum, de strontium et des métaux alcalins. La température nécessaire pour aider à ces réductions est, dans certains cas, relativement peu élevée. Ainsi, les oxydes de fer chauffés au-dessous du rouge dans un courant d'hydrogène donnent du fer métallique qui est pyrophorique. Le charbon au rouge ou au rouge blanc est un agent de réduction encore plus énergique que l'hydrogène; il paraît susceptible de réduire complétement, sans exception, tous les oxydes métalliques. Pendant la réduction des oxydes par le charbon, à une température élevée, il y a toujours production d'oxyde de carbone dont la puissance réductrice est très-énergique. On obtient un grand nombre d'oxydes inférieurs (l'oxyde cuivreux, par exemple) par la réduction, sous l'influence du charbon, des oxydes supérieurs. Les métaux oxydables, en général, agissent aussi comme réducteurs; en sorte que si l'on calcine un métal très-basique avec l'oxyde d'un métal moins basique, ce dernier est réduit complétement.

Tous les oxydes métalliques, sauf les oxydes terreux, sont décomposés par le chlore, en produisant des chlorures et de l'oxygène libre. Cette décomposition a lieu à la température ordinaire pour l'oxyde d'argent et au rouge pour les oxydes alcalins et alcalino-terreux. On a déjà parlé de l'action du chlore sur les hydrates métalliques et sur les oxydes métalliques humides; cette action donne naissance à un chlorure et à un hypochlorite, ou bien à un peroxyde (voy. § 50, 58, 132). Les oxydes métalliques sont presque tous décomposés par le soufre, à une température plus ou moins élevée. Un grand nombre d'entre eux, notamment ceux d'argent, de plomb, de cuivre et de mercure, produisent un sulfure et de l'anhydride sulfureux qui se dégage; les oxydes très-basiques se transforment en sulfates et sulfites. Quelques oxydes résistent à l'action du soufre: ce sont principalement les oxydes de magnésium, d'aluminium, de chrome et les anhydrides stannique et titanique. Lorsque l'on fait bouillir avec du soufre les hydrates solubles, ils se transforment en polysulfures et thiosulfates. Tous les oxydes, à l'exception de la magnésie, de l'alumine et de l'oxyde de chrome absorbent l'hydrogène sulfuré pour donner naissance à des sulfhydrates, à des sulfures et à de l'eau.

L'action du phosphore sur les oxydes métalliques, à une haute température, est semblable à celle du soufre: elle donne naissance, en général, à un mélange de phosphure et de phosphate; la magnésie et

Digitized by Google

l'alumine font également exception. Les hydrates métalliques solubles, traités à l'ébullition par le phosphore, produisent un dégagement d'hydrogène phosphoré et une production d'hypophosphite.

Il a déjà été question, dans le paragraphe concernant la classification des oxydes, de l'action de l'eau et des acides sur les oxydes métalliques (§ 130). Beaucoup d'oxydes métalliques acides ou d'anhydrides se dissolvent, plus ou moins, dans l'eau. Mais les bioxydes acides d'étain, de titane, de zirconium et de tantale peuvent être obtenus sous une modification complétement insoluble.

II. SOUFRE.

SYMBOLE, S. — POIDS ATOMIQUE, 32. — DENSITÉ DE VAPEUR, 32. — VOLUME DE L'ATOME, □.

134. Le soufre (sulphur, de sal, πῦρ) est connu depuis les temps les plus reculés. On le trouve à l'état natif, soit en cristaux transparents, de couleur ambrée (soufre vierge), soit en masses cristallines opaques, d'un jaune citron (soufre des solfatares). Il se rencontre principalement en Sicile, dans des couches d'argile blanche, dont la formation est, selon les hypothèses admises, plus récente que la craie. Il se trouve en outre disséminé dans quelques roches formées de sel gemme, de plâtre, de sulfate de strontium. On trouve de semblables dépôts de soufre dans d'autres contrées de l'Europe. Il se rencontre également quelquefois dans des terrains plutoniens, dans le granit, le mica, etc. Enfin, il est très-abondant dans les laves et les cratères des volcans, notamment dans les solfatares des environs de Naples (*forum Vulcani*).

Le soufre se rencontre, en outre, combiné à certains métaux, à l'état de sulfures métalliques. Les principaux de ces sulfures sont la blende, la pyrite, les pyrites cuivreuses, la galène, le cinabre, l'antimoine sulfuré, le réalgar. On le trouve à l'état d'hydrogène sulfuré dans une classe d'eaux minérales et dans les produits de décomposition des matières animales. L'acide sulfureux est un produit fréquent des émanations volcaniques, et il n'est pas rare de trouver de l'acide sulfurique dans les eaux qui avoisinent les volcans. Le gypse, la célestine, la baryte sulfatée, sont des minéraux bien connus. Les sulfates de sodium et de magnésium sont des principes constituants très-fréquents des eaux minérales salines.

Enfin, le soufre existe dans les matières protéiques d'origine animale et végétale, dans la taurine de la bile, dans la cystine, dans les huiles essentielles analogues à l'essence d'ail, etc.

Digitized by Google

135. On purifie quelquefois le soufre sur les lieux mêmes de l'exploitation, par une simple fusion qui se fait par un moyen très-primitif; on met le feu à une meule de soufre brut, ce qui provoque la fusion d'une partie du soufre. Mais, le plus souvent, cette purification se fait par la distillation, dans une série de grands pots ou cornues de terre placés de champ et disposés en deux rangées parallèles dans un long four en briques. Le produit de la distillation se condense dans des pots très-semblables aux premiers, disposés hors du four en deux séries, et dont la base porte une tubulure pour donner issue au soufre fondu, que l'on fait couler dans des seaux d'eau où il se solidifie. Le soufre ainsi purifié par distillation ou par fusion, est versé dans le commerce sous le nom de soufre brut. Il renferme encore 2 à 3 pour 100 de matières étrangères. On le purifie par une seconde distillation dans des cornues en fer; quelquefois l'on en fait passer les vapeurs dans de grandes chambres en briques, où il se dépose à l'état pulvérulent; c'est alors le soufre en fleurs ou le soufre sublimé. D'autres fois, on le recueille à l'état de fusion dans des moules cylindro-coniques dans lesquels on le laisse refroidir (soufre en canon); ou bien on le laisse se solidifier en grandes masses.

136. — α. On peut obtenir le soufre par la calcination du bisulfure de fer en vase clos, comme on obtient l'oxygène par la calcination du peroxyde de manganèse :

$$3FeS^2 = Fe^3S^4 + S^2.$$

Le soufre fabriqué provient généralement des premières opérations que l'on fait subir aux pyrites cuivreuses, sulfure double de cuivre et de fer, pour en extraire le cuivre. Sur une couche de pyrites réduites en fragments et recouvertes d'une couche de broussailles, on construit une pyramide de minerai dans l'axe de laquelle passe une cheminée en bois communiquant par de petits canaux avec la couche de broussailles; le tout est recouvert de minerai pulvérisé. On met le feu à la meule en laissant tomber par la cheminée des fagots enflammés. Pendant cette combustion qui s'opère lentement, le soufre se sépare à l'état fondu et s'écoule par les interstices de la meule dans des excavations que l'on établit à volonté, et d'où on le puise avec des cuillers pour le couler dans des moules. Ces meules, qui sont formées d'environ 2,000 tonnes (20,000 quintaux métriques) de minerai, brûlent ainsi cinq à six mois et produisent environ 20 tonnes de soufre brut que l'on purifie par fusion ou par distillation. On extrait aussi quelquefois le soufre des pyrites cuivreuses en calcinant celles-ci dans un fourneau ayant un dôme très-élevé, du sommet duquel part une cheminée horizontale

Digitized by Google

qui conduit les vapeurs de soufre dans une grande chambre où elles se condensent. Le soufre de ces pyrites en est, en partie, chassé par la chaleur seule, en partie, déplacé par l'oxygène.

β. Dans quelques contrées, on prépare le soufre par l'action de l'air sur le sulfure hydraté de fer provenant de la purification du gaz de houille à l'aide de l'oxyde ou de l'hydrate ferrique.

$$2FeS + H^2O + O^5 = H^2FfeO^4 + S^2.$$

L'hydrate de fer qui se forme ainsi sert de nouveau à la purification du gaz, opération dans laquelle il se transforme de nouveau en sulfure qui, par l'exposition à l'air, passe de rechef à l'état d'oxyde et de soufre. Ces transformations successives se renouvellent indéfiniment; lorsque la masse est arrivée ainsi à renfermer 40 à 50 pour 100 de soufre, on la distille dans des cornues de fer.

γ. On peut encore obtenir le soufre dans un grand nombre d'autres réactions, mais qui ne sont pas utilisées dans la pratique; ainsi, on peut le préparer par l'action des acides sur les polysulfures alcalins, par l'action réciproque de l'hydrogène sulfuré sur l'acide sulfureux; en traitant l'hydrogène sulfuré par presque tous les agents oxydants; par la décomposition des chlorures de soufre par l'eau, par la décomposition spontanée de l'acide thiosulfurique ou hyposulfureux; par la calcination des tri-, tétra- et pentathionates, etc., etc.

137. δ. Le soufre, à la température ordinaire, est un corps solide cassant, d'un jaune citron, sans saveur à cause de son insolubilité dans l'eau, et à peu près inodore. Il est mauvais conducteur de la chaleur et non conducteur de l'électricité. Frotté avec de la laine ou une peau de chat, il prend l'électricité négative. La densité de ses cristaux natifs est égale à 2,05. Il commence à fondre à 114°, 5 et donne à 120° un liquide jaune clair très-fluide, moins dense que le soufre solide. Si l'on ne dépasse pas de beaucoup cette dernière température, le soufre redevient brusquement solide à 120° en formant une masse transparente qui peut conserver pendant longtemps cet aspect. Mais si l'on dépasse de beaucoup 120°, il ne reprend l'état solide qu'à 111°, 5 par suite d'une modification particulière qu'il a éprouvée. Le soufre qui s'est solidifié à cette température est également transparent dans les premiers moments, mais perd beaucoup plus vite sa transparence que le soufre solidifié à 120°. Lorsque l'on chauffe lentement le soufre au delà de 120°, il perd peu à peu sa fluidité et devient de plus en plus foncé; entre 200 et 250° il devient tellement épais qu'on peut retourner le vase qui le contient, sans qu'il s'écoule; la température qui correspond à son maximum de viscosité reste pendant quelque temps

Digitized by Google

constante, ce qui tient à une absorption notable de chaleur latente. A partir de 250° jusqu'à 300° et au-dessus, le soufre redevient fluide, mais cette fluidité est beaucoup plus faible qu'entre 115° et 120°. En se refroidissant, il repasse successivement, en sens inverse, par ces différentes phases. A 440° le soufre entre en ébullition et se réduit entièrement en une vapeur jaune orange. D'après M. Bineau, dont les recherches ont été depuis confirmées par les expériences de MM. Deville et Troost, la densité de la vapeur de soufre, prise à la température de 1000°, est 32 fois plus considérable que celle de l'hydrogène à la même température. Mais cette densité, observée à 500° est anormale, car elle est trois fois plus grande que la densité théorique. Le soufre se volatilise en petite quantité à la température ordinaire, car une lame d'argent suspendue à quelque distance d'un morceau de soufre, se transforme lentement en sulfure d'argent noir.

(138). Le soufre est remarquable par la grande variété de modifications allotropiques qu'il peut affecter. Ces différentes modifications forment deux groupes parfaitement caractérisés : le *soufre soluble* dans le sulfure de carbone et le *soufre insoluble*, auprès desquels viennent se ranger des modifications secondaires. M. Berthelot désigne le soufre soluble sous le nom de soufre électro-négatif, parce que c'est celui qui se dépose au pôle positif, lorsque l'on soumet à l'électrolyse les combinaisons du soufre avec les éléments électro-positifs (hydrogène et métaux); le soufre insoluble est pour lui le soufre électro-positif, parce que, dans l'électrolyse des combinaisons de soufre avec les éléments électro-négatifs (oxygène, chlore, brome, etc.), il se rend au pôle négatif.

[Cette opinion est infirmée par certains faits qui tendent à prouver que le soufre peut affecter l'un ou l'autre état, suivant les circonstances extérieures, sans que la nature de la combinaison dans laquelle il est engagé puisse jouer un rôle. C'est ainsi que M. Cloëz a pu obtenir, avec un même composé, le chlorure de soufre, soit du soufre soluble, soit du soufre insoluble; si l'on décompose ce corps par l'eau, on obtient du soufre amorphe insoluble ; tandis que par l'action lente de l'humidité atmosphérique, il se forme du soufre octaédrique soluble. On observe des faits analogues avec le soufre mis en liberté des hyposulfates; les polysulfures et l'hydrogène sulfuré peuvent aussi, dans des circonstances spéciales, donner tantôt l'une, tantôt l'autre modification.]

Les variétés les plus importantes du soufre soluble sont :

1° Le *soufre octaédrique* souvent représenté par le symbole $S\alpha$; c'est la variété la plus stable, dans laquelle toutes les autres variétés solu-

Digitized by Google

bles ou insolubles tendent à se transformer; c'est la forme du soufre naturel, et celle qu'affecte le soufre quand il cristallise dans le sulfure de carbone. Sa densité égale 2,05; il fond, suivant M. Brodie, à 114°,5; il se dissout facilement dans le sulfure de carbone, le chlorure de soufre, la benzine, l'essence de térébenthine, le pétrole, etc., et quelque peu dans l'alcool et l'éther. Il appartient au système du prisme rectangulaire droit et sa forme est celle d'un octaèdre aigu à base rhomboïdale.

2° Le *soufre prismatique oblique*, représenté par le symbole Sβ; on peut l'obtenir par le refroidissement lent du soufre fondu, ou en chauffant pendant quelque temps, à 105-115°, le soufre octaédrique. Si l'on abandonne à un refroidissement lent 2 à 3 kilogrammes de soufre en fusion, jusqu'à ce qu'il se soit formé une croûte à sa surface et qu'on perce ensuite celle-ci pour faire écouler le soufre resté liquide, on voit, en enlevant la croûte, l'intérieur de la masse tapissé d'aiguilles jaune bleuâtre, transparentes; ces aiguilles sont des formes secondaires du prisme rhomboïdal oblique. La densité de ce soufre est égale à 1,98, et son point de fusion, suivant M. Brodie, est à 120°. Il se dissout facilement dans le sulfure de carbone, etc. Au bout de quelques jours, les cristaux de soufre prismatique se transforment spontanément en cristaux octaédriques, transformation qui est accompagnée d'un dégagement de chaleur rendu surtout sensible lorsqu'on la provoque par le frottement. Les parties modifiées forment des taches jaunes, opaques, qui s'étendent peu à peu. Les cristaux paraissent conserver leur forme prismatique, mais ce ne sont plus que des agrégations d'octaèdres. Inversement, un cristal de soufre octaédrique, chauffé à 105-115°, se transforme en une masse opaque formée par une agrégation de prismes. Lorsqu'on abandonne au refroidissement une solution de soufre dans l'essence de térébenthine bouillante, les cristaux qui se forment avant le refroidissement complet sont prismatiques; ceux qui se déposent plus tard sont des octaèdres. La solution de soufre dans le sulfure de carbone peut accidentellement laisser déposer des cristaux prismatiques; mais ceux-ci, au bout de quelques minutes, se transforment en octaèdres. Le soufre en canon qui, immédiatement après le moulage, est de forme prismatique, éprouve très-rapidement la même modification.

3° Le *soufre amorphe soluble* se dépose à l'état d'un précipité laiteux (lait de soufre) par l'addition des acides étendus à une solution d'un polysulfure alcalin :

$$K^2S^5 + 2HCl = 2KCl + H^2S + S^4.$$

Digitized by Google

Si l'on examine ce précipité au microscope, on le voit formé de petits grains complétement dépourvus de structure cristalline. Ce précipité se dissout très-facilement dans le sulfure de carbone et les autres dissolvants du soufre; il est jaune verdâtre pâle. Conservé, il cristallise peu à peu dans la forme octaèdrique. Le soufre sublimé paraît aussi appartenir à cette modification; il forme des grains plus volumineux que les précédents et qui ne présentent une apparence cristalline ni à leur surface ni dans leur masse. Mais le soufre sublimé renferme toujours une petite quantité de soufre insoluble. La vapeur de soufre, au contact d'une surface froide, se condense brusquement sous forme d'utricules ou de gouttelettes recouvertes d'un pellicule solide; ces gouttelettes conservent quelquefois leur état de fluidité pendant longtemps, mais lorsqu'elles se solidifient, elles prennent l'aspect du soufre sublimé. Ce soufre se transforme aussi à la longue en soufre octaédrique.

Les principales variétés du soufre insoluble sont :

1° Le *soufre insoluble amorphe*, qui est la variété la plus stable de cette modification; il s'obtient en magma spongieux mou, lorsqu'on décompose le chlorure de soufre par l'eau :

$$2S^2Cl^2 + 3H^2O = 4HCl + H^2S^2O^5 + S^2.$$

L'acide thiosulfurique ou hyposulfureux qui prend naissance dans cette réaction, se décompose lui-même au bout de peu de temps en donnant de l'acide sulfureux et du soufre : $H^2S^2O^5 = H^2SO^5 + S$; le soufre mis en liberté dans cette seconde décomposition est le même qui celui qui se sépare d'abord du chlorure de soufre. On peut également l'obtenir en ajoutant un acide à la solution d'un thiosulfate. Si, dans la préparation du soufre amorphe soluble par l'action d'un excès d'acide sur un polysulfure, ce dernier renferme du thiosulfate, le soufre précipité sera donc mélangé de soufre insoluble. Ce soufre est jaune, tout à fait amorphe, insoluble dans le sulfure de carbone et les autres dissolvants. A côté de ce soufre, se place le soufre que l'on obtient lorsqu'on a épuisé la fleur de soufre ou le soufre mou par le sulfure de carbone; ainsi préparé, il forme une poudre d'un jaune chamois, très-peu soluble dans l'alcool absolu. Sa densité égale 1,95. Toutes ces variétés, soumises à la fusion, ou chauffées plus ou moins longtemps à 100°, se transforment en soufre octaèdrique.

2° Le *soufre mou*, souvent désigné par $S\gamma$, s'obtient en chauffant à 260-300° le soufre fondu et le refroidissant brusquement en le laissant couler dans de l'eau froide; il forme alors une masse molle, trans-

Digitized by Google

lucide, jaune brunâtre, se laissant étirer en fils élastiques doués d'une certaine ténacité. Ce soufre est insoluble dans le sulfure de carbone ; sa densité est égale à 1,95. Lorsque du soufre chauffé à 300° est refroidi brusquement par un mélange d'anhydride carbonique solide et d'éther, il se transforme en une masse dure, transparente, qui devient molle et élastique à la température ordinaire. C'est donc du soufre mou à l'état solide. On obtient ce soufre sous une autre forme quand on traite les sulfures par l'acide azotique bouillant ou par l'eau régale. Le soufre mou ordinaire se transforme peu à peu, en quelques heures, en soufre cassant jaune, en grande partie cristallisé en octaèdres ; cette transformation est accompagnée d'un dégagement de chaleur. Si l'on chauffe du soufre mou à 100°, il se modifie subitement, et sa température s'élève tout d'un coup à 110°. D'après M. Brodie, le soufre commence à se transformer en soufre mou à une température peu au-dessus de 120° ; et la perte de transparence qu'éprouve le soufre prismatique, provient du durcissement du soufre mou interposé mécaniquement entre les cristaux. Le soufre qui provient du passage du soufre mou à l'état de soufre cassant, ne se dissout pas en entier dans le sulfure de carbone, mais, comme on l'a vu plus haut, laisse un résidu de soufre insoluble, de couleur chamois, dont la quantité peut être augmentée lorsqu'on fait subir plusieurs fois au même soufre la transformation en soufre mou et en soufre cassant. Les modifications noire et rouge décrites par M. Magnus, s'obtiennent, la première lorsque l'on épuise par le sulfure de carbone du soufre chauffé un grand nombre de fois à une température élevée, puis refroidi brusquement à une basse température ; le second, en chauffant le soufre noir à 130-150°. D'après Mitscherlich, ces modifications ne sont dues qu'à la présence de matières grasses qui souillent le soufre. Par l'action du chlorure ferrique sur l'hydrogène sulfuré, on obtient quelquefois un précipité bleu qu'on regarde aussi comme une modification allotropique du soufre.

139. Le soufre peut se combiner directement avec la plupart des corps simples. L'hydrogène et la vapeur de soufre peuvent brûler l'un dans l'autre, quoique avec peu d'énergie, pour produire de l'acide sulfhydrique H^2S. Le soufre fondu donne, en présence du gaz chlore, du bisulfure de chlore Cl^2S^2 ; il réagit de même sur le brome et sur l'iode. Le soufre est très-combustible, et lorsqu'on le chauffe dans de l'oxygène ou de l'air à 250°, il s'enflamme et brûle comme une flamme bleue pâle, peu lumineuse, en produisant du gaz anhydride sulfureux SO^2. Le bisulfure de carbone se forme lorsqu'on dirige de la vapeur de soufre sur du charbon chauffé au rouge. Le soufre se combine aussi directement au phosphore, à l'arsenic, au bore, au silicium, ainsi qu'avec presque tous

Digitized by Google

les métaux, soit à chaud, soit à la température ordinaire. Le zinc, le fer, le cuivre, le plomb, l'argent, l'étain, etc., brûlent avec beaucoup d'éclat dans la vapeur de soufre ; et lorsque ces métaux, sauf le fer et le zinc, sont assez divisés, ils s'y enflamment spontanément. En outre, le soufre et les métaux très-divisés, par exemple le cuivre et le fer, peuvent réagir l'un sur l'autre en présence de l'eau, à la température ordinaire, pour produire des protosulfures hydratés. Le soufre, traité par de l'acide azotique concentré ou par de l'eau régale, s'y dissout peu à peu et se transforme à une douce température en acide sulfurique H^2SO^4.

[Le soufre décompose très-facilement le gaz acide iodhydrique et sa solution aqueuse concentrée ; il se dégage de l'hydrogène sulfuré et il se dépose de l'iode en même temps que de l'iodure de soufre (Hautefeuille).]

Les alcalis caustiques dissolvent également le soufre avec rapidité et produisent des sulfhydrates et des thiosulfates :

$$4HKO + S^4 = 2KHS + K^2S^2O^3 + H^2O.$$

Le sulfhydrate alcalin qui se produit ainsi peut en outre dissoudre du soufre et donner un pentasulfure et de l'acide sulfhydrique :

$$2KHS + S^4 = K^2S^6 + H^2S.$$

140. Le soufre, dans ses relations chimiques, joue le même rôle que l'oxygène, dont il est l'équivalent, atome par atome. Ces deux éléments, quoique très-différents par leurs caractères physiques, se ressemblent beaucoup par la nature des combinaisons dans lesquelles ils entrent, et par certaines propriétés qu'ils possèdent tous deux à l'état gazeux. Le soufre, il est vrai, ne se substitue que rarement à l'oxygène d'une manière directe, mais ils s'échangent très-facilement dans leurs combinaisons, par double décomposition, et, dans la plupart des cas où des composés oxygénés sont obtenus par addition directe d'oxygène, les composés sulfurés correspondants peuvent s'obtenir par addition directe de soufre. Ainsi lorsque l'on traite le cyanure de potassium KCAz par des peroxydes, on obtient l'oxycyanate de potassium KCAzO. Si on le traite par du soufre ou des persulfures, on produit le sulfocyanate KCAzS. Le gaz oxygène et la vapeur de soufre entretiennent l'un et l'autre la combustion de l'hydrogène, du charbon, du phosphore, des métaux, et donnent ainsi naissance à des composés tout à fait analogues. Les exemples suivants font voir combien sont nombreuses et va-

Digitized by Google

riées les combinaisons correspondantes auxquelles donnent naissance le soufre et l'oxygène ;

KHO	CO^2	C^2H^6O	K^3PO^4	Cl^3PO	Sb^2OS^2	K^2SnO^3, etc., etc.
KHS	CS^2	C^2H^6S	K^3PO^3S	Cl^3PS	Sb^2S^3	K^2SnS^3, etc., etc.

L'atome de soufre étant l'équivalent de l'atome d'oxygène, il équivaut nécessairement à deux atomes d'hydrogène ou de chlore. Ainsi les chlorure et sulfure de triéthylphosphine Et^3PCl^2 et Et^3PS qu'on obtient en faisant agir le chlore et le soufre sur la triéthylphosphine, sont des composés tout à fait de même ordre, il en est de même dans un grand nombre de circonstances. Certaines combinaisons sulfurées présentent, en outre, une grande ressemblance avec quelques combinaisons d'un autre corps que nous n'avons pas encore à considérer, le carbone.

Acide sulfhydrique.

SYMBOLE, H^2S. — POIDS MOLÉCULAIRE, 34. — DENSITÉ, 17. — VOLUME DE LA MOLÉCULE, ☐☐.

141. α. Ce composé, connu généralement sous le nom d'hydrogène sulfuré, peut se produire en petite quantité par la combustion de la vapeur de soufre dans le gaz hydrogène, ou de l'hydrogène dans la vapeur de soufre, tout comme son analogue, l'eau, est produit, dans les circonstances analogues, par l'hydrogène et l'oxygène.

β. On prépare communément ce gaz par l'action d'un acide, sulfurique ou chlorhydrique, par exemple, sur un sulfure métallique, généralement le sulfure de fer ou celui d'antimoine. L'acide sulfurique étendu réagit vivement sur le sulfure de fer en produisant, même à froid, un dégagement rapide d'acide sulfhydrique :

$$FeS + H^2SO^4 = H^2S + FeSO^4.$$

Comme le sulfure de fer que l'on emploie est un produit artificiel qui renferme toujours, à l'état de mélange, un excès de fer métallique, l'acide sulfhydrique qui en provient est toujours mélangé de gaz hydrogène. Mais le trisulfure d'antimoine natif et cristallisé est un composé parfaitement défini qui, traité par l'acide chlorhydrique bouillant, donne le gaz sulfhydrique dans un grand état de pureté :

$$Sb^2S^3 + 6HCl = 3H^2S + 2SbCl^3.$$

On fait passer le gaz obtenu par ces deux moyens dans une petite

Digitized by Google

quantité d'eau pour le laver, puis sur du chlorure de calcium pour le dessécher. On peut le recueillir à l'état gazeux sur le mercure, ou le faire absorber par l'eau, dans laquelle il est assez soluble.

γ. L'acide sulfhydrique, ou plus souvent le sulfure d'ammonium, se forme par la décomposition spontanée des matières organiques sulfurées, ainsi que par l'action du soufre sur les matières organiques non sulfurées. M. Reinsch recommande pour préparer l'hydrogène sulfuré pur, dans les laboratoires, de chauffer dans un ballon un mélange de soufre et de suif.

δ. On rencontre l'acide sulfhydrique dans la nature; il se dégage fréquemment des fumaroles et des évents volcaniques. Il existe dans certaines eaux minérales, connues sous le nom d'eaux sulfureuses ou hépatiques; telles sont les eaux d'Harrogate, de Barèges (*voy.* § 127). Il se rencontre aussi accidentellement, provenant de la décomposition de beaucoup d'eaux renfermant des matières organiques en même temps que du sulfate de calcium ou gypse.

[ε. D'après M. de Girard, le soufre pur dégage de l'hydrogène sulfuré par son ébullition prolongée avec de l'eau; M. Geitner a observé le même fait avec la fleur de soufre. Ce composé se forme également avec abondance lorsque l'on fait passer de la vapeur de soufre dans de l'eau. L'ébullition des polysulfures alcalins avec de l'eau donne aussi de l'acide sulfhydrique.]

142. A la température et sous la pression ordinaires, l'acide sulfhydrique est gazeux. On peut l'obtenir à l'état liquide, en le produisant dans un tube scellé et coudé, dans l'une des branches duquel on fait agir de l'acide sulfurique sur du sulfure de fer exempt de fer métallique, tandis que l'autre branche plonge dans un mélange réfrigérant de glace et de sel. On peut aussi, dans l'une des branches d'un tube coudé, enfermer du persulfure d'hydrogène liquide que l'on chauffe légèrement en refroidissant la seconde branche; le persulfure se décompose alors en soufre qui reste et en acide sulfhydrique qui se condense dans la branche refroidie. On peut solidifier l'acide sulfhydrique liquide en employant le froid si intense produit par un mélange d'anhydride carbonique solide et d'éther placé dans le vide. L'acide sulfhydrique solide forme une masse transparente blanche, fusible à — 85°,5. L'acide liquide est transparent, incolore et remarquable par sa grande mobilité; sa densité est égale à 0,9, celle de l'eau étant 1. Le gaz acide sulfhydrique est incolore et transparent, un peu plus dense que l'air atmosphérique. Il se distingue par son odeur fétide rappelant celle des œufs pourris; et, dans le fait, cette dernière provient précisément d'une production d'acide sulfhydrique ou de sulfure d'ammonium.

Digitized by Google

Concentré, il ne peut pas être respiré sans danger; et même quand il est étendu d'air, il produit souvent du malaise accompagné de nausées et de vertige. Une atmosphère qui en contient 10 pour 100 est mortelle pour les animaux d'ordre inférieur. L'acide sulfhydrique est très-inflammable; il brûle avec une flamme bleue, en donnant souvent un dépôt de soufre lorsque l'accès de l'air est insuffisant. La plupart des métaux, chauffés dans ce gaz, absorbent le soufre et mettent l'hydrogène en liberté. C'est généralement le cadmium ou l'étain qu'on emploie pour constater ce fait : $Cd + H^2S = CdS + H^2$; le volume de l'hydrogène ainsi mis en liberté est égal au volume de gaz sulfhydrique employé : en d'autres termes, 2 volumes de gaz acide sulfhydrique, traités par un métal, donnent 2 volumes d'hydrogène; tandis que, dans les mêmes circonstances, 2 volumes d'acide chlorhydrique ne laissent que 1 seul volume d'hydrogène, ainsi que nous l'avons vu. L'acide sulfhydrique gazeux, ou en dissolution dans l'eau, est décomposé par le chlore, le brome et l'iode, avec mise en liberté du soufre et production d'acides chlorhydrique, bromhydrique ou iodhydrique. La plupart des agents oxydants agissent sur lui de la même manière, en mettant du soufre en liberté; même l'acide sulfureux, qui, en général, se comporte comme un agent réducteur, joue le rôle d'oxydant dans cette circonstance : $2H^2S + SO^2 = 2H^2O + S^3$. Dans quelques cas cependant, il se forme en outre un acide oxygéné particulier du soufre, l'acide pentathionique :

$$5H^2S + 5SO^2 = 4H^2O + H^2S^5O^6 + S^3$$

[L'acide sulfurique décompose également l'hydrogène sulfuré, aussi ne peut-il pas servir à dessécher ce gaz.]

La solution saturée d'acide sulfhydrique dans l'eau renferme trois fois son volume de ce gaz; c'est un liquide incolore, clair, à réaction faiblement acide et possédant l'odeur et la saveur du gaz lui-même. Exposée à l'air, elle se décompose peu à peu en absorbant l'oxygène de l'air et en donnant un dépôt de soufre. L'acide sulfhydrique donne par sa combustion, comme on l'a vu, de l'eau et du gaz sulfureux; mais lorsqu'il est mélangé avec de l'air ou de l'oxygène humide, à la température de 40 à 90°, il se convertit en acide sulfurique. On reconnaît la présence de ce gaz par la propriété qu'il possède de noircir un papier imprégné d'un sel de plomb ou de bismuth, ou par la couche noire qu'il produit sur des feuilles d'argent.

143. Au point de vue analytique, les métaux se partagent en trois groupes, suivant la manière dont leurs solutions se comportent vis-à-vis de l'acide sulfhydrique ou des sulfhydrates alcalins. Le premier

Digitized by Google

groupe renferme l'or, le platine, l'étain, l'antimoine, l'arsenic, le bismuth, l'argent, le plomb, le mercure, le cuivre et le cadmium, qui, en solutions acides, sont tous précipités par l'acide sulfhydrique ; les sulfures de ces cinq premiers métaux sont solubles dans les sulfures alcalins ; ceux des six derniers, au contraire, y sont insolubles. C'est pourquoi on partage ces métaux en deux groupes, suivant que les précipités qu'ils donnent avec l'acide sulfhydrique sont solubles ou insolubles dans les sulfhydrates alcalins. Le second groupe comprend le thallium, le cobalt, le nickel, le fer, le manganèse et le zinc, dont les sulfures ne sont pas précipités dans des solutions acides, mais dont les solutions neutres, ou à peu près neutres, sont précipitées par les sulfures alcalins ; le sulfure alcalin généralement employé est celui d'ammonium. Le chrome et l'aluminium rentrent également dans ce groupe, quoiqu'ils ne soient pas dans ce cas précipités à l'état de sulfure ; en présence du sulfhydrate d'ammonium, ils donnent un précipité d'hydrate et mettent de l'acide sulfhydrique en liberté :

$$AlCl^6 + 6AzH^4HS + 6H^2S = AlH^6O^6 + 6AzH^4Cl + 6H^2S.$$

Le troisième groupe, enfin, renferme les métaux baryum, strontium, calcium, potassium, sodium, lithium, césium et rubidium, dont les composés sulfurés sont solubles dans l'eau et, par conséquent, ne sont précipités ni en solution acide ni en solution alcaline. Le magnésium rentre aussi dans ce groupe, parce que son sulfure, quoique insoluble ou à peu près insoluble dans l'eau, s'y dissout à la faveur des sels ammoniacaux, par exemple du sulfure d'ammonium.

[Les sulfures de calcium, baryum et strontium, paraissent également être insolubles dans l'eau ; seulement en présence de ce liquide ils se décomposent en donnant de l'hydrate et du sulfhydrate :

$$2BaS + 2H^2O = BaH^2O^2 + BaH^2S^2.]$$

Persulfure d'hydrogène.

144. Symbole, H^2S^2 (?). — Poids moléculaire, 66 (?). — Cette combinaison paraît être le composé sulfuré correspondant au peroxyde d'hydrogène, avec lequel il partage un grand nombre de propriétés. On la prépare en ajoutant peu à peu la solution aqueuse d'un persulfure alcalin ou alcalino-terreux à un excès d'acide chlorhydrique étendu de deux fois son volume d'eau :

$$CaS^5 + 2HCl = CaCl^2 + H^2S^2 + S^3;$$

Digitized by Google

le bisulfure d'hydrogène se sépare sans dégagement de gaz, à l'état d'un liquide oléagineux plus dense que l'eau. Il jouit de la propriété de dissoudre une grande quantité de soufre, circonstance qui a empêché jusqu'à présent de déterminer sa composition avec certitude; il a une odeur sulfurée particulière et désagréable. Il se recouvre d'une pellicule parsemée d'escarres blanches; il est insoluble dans l'eau, soluble dans l'éther; cette dissolution se décompose rapidement en laissant déposer du soufre cristallisé. Il est inflammable, brûle avec une flamme bleue, et possède, comme le peroxyde d'hydrogène, des propriétés décolorantes.

[D'après M. Schœnbein, cette action décolorante n'est que momentanée; ainsi de l'indigo, décoloré par le bisulfure d'hydrogène, apparaît de nouveau lorsqu'on décompose celui-ci. M. Schœnbein admet qu'il se forme une combinaison instable.]

Le bisulfure d'hydrogène est un composé très-instable; il se décompose spontanément, surtout à chaud, en acide sulfhydrique et soufre. Lorsque cette décomposition a lieu dans des tubes scellés, l'hydrogène sulfuré produit se liquéfie sous sa propre pression, comme on l'a vu plus haut. La présence d'un acide énergique lui donne de la stabilité; par contre, celle d'un alcali hâte sa décomposition. C'est pourquoi, lorsqu'au lieu d'ajouter le persulfure alcalino-terreux à l'acide chlorhydrique, on opère d'une manière inverse, on n'obtient pas de persulfure d'hydrogène, mais de l'acide sulfhydrique et du soufre. Les agents qui, comme le noir de platine, l'or, l'iridium, le charbon, décomposent catalytiquement le peroxyde d'hydrogène en eau et oxygène, décomposent également le persulfure d'hydrogène en acide sulfhydrique et soufre. Il réduit le peroxyde de manganèse, ainsi que les oxydes d'argent et d'or, ces deux derniers avec une grande énergie et souvent même avec production de lumière.

Sulfures et Sulfhydrates.

145. De même que l'on connaît des oxydes et des hydrates dérivant d'une ou de plusieurs molécules d'eau, on connaît des sulfures et des sulfhydrates se rapportant à une ou plusieurs molécules d'acide sulfhydrique. Les sulfures à tendance plus ou moins basique peuvent, comme les oxydes correspondants, être rapportés à trois classes principales, les sulfures mono-, bi- et triatomiques, suivant qu'ils dérivent de une, de deux ou de trois molécules d'acide sulfhydrique. La première classe renferme des disulfures et des monosulfures, avec les sulfhydrates correspondants; le protosulfure de nickel NiS, le sulfure

Digitized by Google

de zinc ZnS, le sulfhydrate de sodium NaHS en sont des exemples. A la seconde classe appartiennent, par exemple, le bisulfure de platine $Pt^{IV}S^2$ et la pyrite FeS^2, qui n'a pas son correspondant dans les oxydes. La troisième classe, enfin, comprend les trisulfures et les sesquisulfures, avec les sulfhydrates correspondants : tels sont, par exemple, le sesquisulfure de bismuth Bi'''^2S^3 et le sulfure de chrome Cr^2S^3. Il est à remarquer que, tandis que les peroxydes forment une classe très-nombreuse de composés, les trisulfures sont peu importants. Ils ne se rencontrent pas, en général, dans la nature; ils forment rarement des sels et ne se produisent pas, comme les autres sulfures métalliques, par les procédés analytiques ordinaires. Il existe aussi des tétrasulfures qui sont surtout représentés par le sulfure de fer $Fe^3S^4 + Fe''SFeS^3$ correspondant à l'oxyde magnétique. Enfin, l'arsenic et l'antimoine, outre les trisulfures, donnent aussi des pentasulfures As^2S^5 et Sb^2S^5. Les sulfures diffèrent entre eux par la manière plus ou moins rapide et complète dont ils sont décomposés par les acides. Dans un grand état de division, ils sont tous, plus ou moins, décomposés par le gaz acide chlorhydrique; quelques-uns d'entre eux cependant ne sont attaqués que très-lentement par la solution concentrée et bouillante de cet acide. Tous les sulfures salifiables pourtant sont décomposés, comme les acides correspondants; pour chaque atome de soufre qu'ils renferment, il se forme une molécule d'acide sulfhydrique :

$$Fe''S + 2HCl = H^2S + FeCl^2$$
$$Sn^{IV}S^2 + 4HCl = 2H^2S + SnCl^4$$
$$Sb^2S^5 + 6HCl = 3H^2S + 2Sb'''Cl^3.$$

Les bisulfures $Pt^{IV}S^2$, $Sn^{IV}S^2$, FeS^2, etc., ne sont attaqués que très-difficilement ou même pas du tout. Quant aux différences qui existent entre les sulfures et les sulfhydrates, il est à remarquer que les sulfhydrates des métaux les plus électro-positifs, lithium, sodium, potassium, calcium, strontium, baryum, magnésium, sont des combinaisons bien définies, solubles dans l'eau et donnant des solutions incolores. Les solutions des sulfures de calcium et de magnésium sont décomposées par l'ébullition, avec production d'acide sulfhydrique : $MgH^2S^2 + 2H^2O = MgH^2O^2 + 2H^2S$; quant aux autres sulfhydrates de ce groupe, ils donnent des solutions qui par l'évaporation fournissent la combinaison en cristaux incolores et transparents. On prépare généralement les sulfhydrates basiques en saturant les hydrates correspondants par l'acide sulfhydrique. Chauffés au rouge, à l'abri de l'air, ils se décomposent en acide sulfhydrique et sulfure métallique :

Digitized by Google

$BaH^2S^2 = H^2S + BaS$; mais ceux des métaux alcalins exigent une température très-élevée pour subir cette décomposition. Les sulfures des métaux électro-négatifs paraissent aussi donner des sulfhydrates définis correspondants aux acides oxygénés; mais ces composés, surtout ceux des métaux occupant le milieu de l'échelle, sont peu connus. Ainsi l'on ne sait pas si le composé connu sous le nom de sulfure hydraté de zinc renferme ZnH^2S^2 ou ZnS. $H^2O = \frac{1}{2}(ZnH^2S^2.ZnH^2O^2)$. Dans le fait, les hydrates de sulfures des métaux appartenant aux familles du fer et du plomb, ne paraissent pas être des sulfhydrates; car si l'on ajoute un sulfhydrate alcalin aux solutions salines de ces métaux, on met de l'acide sulfhydrique en liberté :

$$FeSO^4 + H^2O + 2KHS = K^2SO^4 + FeS.H^2O + H^2S.$$

En outre, on ne sait pas d'une manière certaine si tous les composés sulfurés obtenus par l'action d'un excès d'acide sulfhydrique ou d'un sulfhydrate alcalin, sont des hydrates de sulfure ou des sulfhydrates, quoique, obtenus ainsi par précipitation, ils diffèrent des sulfures anhydres obtenus par voie sèche, et par leur couleur et par leur solubilité dans les acides. Nous savons par exemple que les différences de ce genre que l'on remarque entre le sulfure naturel de mercure, ou cinabre, et le sulfure noir de mercure obtenu par précipitation, entre le sulfure gris naturel d'antimoine et le sulfure orange précipité, ne tiennent nullement à une différence de composition, mais bien à des états moléculaires différents, c'est-à-dire à des cas d'allotropie.

Les monosulfures alcalins sont solubles dans l'eau, et leur solution incolore les abandonne en cristaux par l'évaporation. Il serait fort possible que la solution contint de l'hydrate et du sulfhydrate alcalins résultant de l'action de l'eau sur le sulfure : $K^2S + H^2O = KHS + KHO$. Dans tous les cas cette solution est identique à celle que l'on obtient en mélangeant l'hydrate et le sulfhydrate. Tous les sulfures et sulfhydrates sont insolubles dans l'eau ou à peu près, sauf ceux des métaux alcalins et alcalino-terreux; ceux qui sont légèrement solubles dans l'eau pure, comme le trisulfure d'arsenic, sont insolubles dans une eau acidulée. Ce trisulfure récemment précipité, mis en ébullition avec l'eau, se transforme entièrement, quoique lentement, en acides arsénieux et sulfhydrique.

En règle générale, les sulfures et les oxydes d'un même métal ont une formule analogue et se correspondent par leur rôle et leur constitution chimiques. Néanmoins, il y a des oxydes métalliques pour lesquels on ne connait pas de sulfure correspondant, par exemple, le peroxyde de manganèse. Plus souvent encore, certains sulfures n'ont

Digitized by Google

pas de correspondant dans les oxydes, tels sont le bisulfure de fer, le bisulfure d'arsenic, etc. Parmi ces sulfures, les plus remarquables sont peut-être les polysulfures alcalins. Ainsi, on admet que le potassium forme les sulfures suivants :

K^2S Monosulfure de potassium.
K^2S^2 Bisulfure.
K^2S^3 Trisulfure.
K^2S^4 Tétrasulfure.
K^2S^5 Pentasulfure.

Lorsqu'on fond le monosulfure de potassium avec un excès de soufre, il se forme une masse brune, hépatique, qui est le pentasulfure de potassium et qui occupe le fond du creuset au-dessous de la couche de soufre fondu. C'est une combinaison bien définie, soluble dans l'eau et donnant une solution jaune orange foncé. On peut encore obtenir cette solution par voie humide, en faisant bouillir une solution de monosulfure avec un excès de soufre. Sa composition correspond à celles du sulfate et de l'hyposulfite (thiosulfate) de potassium :

K^2SO^4 Sulfate de potassium.
$K^2S^2O^3$ Thiosulfate de potassium.
K^2S^5 Pentasulfure de potassium.

On ne sait pas si les polysulfures intermédiaires ne sont pas simplement des mélanges de monosulfure et de pentasulfure. Peut-être cependant sont-ce des sulfures définis correspondants aux sels de la série polythionique qui n'en seraient que des oxydes :

K^2S^2 Bisulfure.	$K^2S^2O^6$ Dithionate.
K^2S^3 Trisulfure.	$K^2S^3O^6$ Trithionate.
K^2S^4 Tétrasulfure.	$K^2S^4O^6$ Tétrathionate.
K^2S^5 Pentasulfure.	$K^2S^5O^6$ Pentathionate.

Il faut remarquer en outre que les trois polysulfures intermédiaires prennent naissance dans certaines réactions et que le bisulfure et le trisulfure de potassium ont des oxydes correspondants. La couleur jaune que prend à l'air la solution de monosulfure de potassium provient de la formation d'un polysulfure :

$$2KHS + O = K^2S^2 + H^2O.$$

La solution jaune des polysulfures redevient incolore au contact de l'air, par absorption d'oxygène, par suite de la production de thiosulfate ; ce sel est mélangé de soufre dans le cas où la décomposition porte sur les trisulfure, tétrasulfure et pentasulfure :

$$K^2S^5 + O^5 = K^2S^2O^3 + S^5.$$

Digitized by Google

Il ne paraît pas exister de sulfhydrates correspondants aux polysulfures ; car lorsqu'on fait bouillir la solution d'un sulfhydrate avec du soufre, il se dégage toujours de l'acide sulfhydrique :

$$2KHS + S = K^2S^2 + H^2S.$$

La distinction entre les sulfures neutres et les sulfures salifiables est bien moins marquée qu'entre les oxydes neutres et les oxydes salifiables. Le bisulfure de fer, par exemple, est évidemment le correspondant du peroxyde de manganèse non salifiable. Ces deux composés, chauffés chacun en vase clos, se décomposent d'une manière tout à fait analogue :

$$3MnO^2 = MnO.\ Mmn O^5 + O^2$$
$$3FeS^2 = FeS.\ FfeS^5 + S^2$$

D'un autre côté, le trisulfure (sesquisulfure) de fer correspond d'une manière évidente au sesquioxyde et devrait par conséquent se comporter comme ce dernier avec l'acide chlorhydrique :

$$FfeO^5 + 6HCl = FfeCl^6 + 3H^2O$$
$$FfeS^5 + 6HCl = FfeCl^6 + 3H^2S.$$

Mais l'hydrogène sulfuré possède la propriété de ramener le chlorure ferrique à l'état de chlorure ferreux, avec dépôt de soufre :

$$FfeCl^6 + H^2S = 2FeCl^2 + 2HCl + S.$$

C'est pourquoi l'acide chlorhydrique agit sur le sesquisulfure de fer, non pas comme sur le sesquioxyde de fer, mais comme sur le sesquioxyde de cobalt non salifiable :

$$CooO^5 + 4HCl = 2CoCl^2 + 2H^2O + O$$
$$FfeS^5 + 4HCl = 2FeCl^2 + 2H^2S + S.$$

Les sulfures des métaux électro-négatifs correspondent par leurs caractères aux oxydes respectifs de ces métaux, c'est-à-dire qu'ils s'unissent aux sulfures des métaux basiques pour former des sels solubles correspondants aux oxysels. Le bisulfure d'étain, les trisulfures et pentasulfures d'arsenic et d'antimoine, par exemple, se dissolvent dans les sulfhydrates de potassium ou d'ammonium, tout comme leurs oxydes correspondants se dissolvent dans les hydrates de potassium ou d'ammonium. Nous avons ainsi le stannate de potassium K^2SnO^3 ou $K^2O.SnO^2$ et le sulfostannate K^2SnS^3 ou $K^2S.SnS^2$. Quand on dissout ces sulfures acides dans un hydrate alcalin, il se forme simultanément un oxysel et un sulfosel :

$$3SnS^2 + 6KHO = 2K^2SnS^3 + K^2SnO^3 + 3H^2O.$$

Digitized by Google

146. Les sulfures sont très-fréquents dans la nature ; tels sont ceux de zinc, cadmium, fer, nickel, cobalt, cuivre, plomb, mercure, argent, bismuth, antimoine, arsenic et étain. On les obtient artificiellement par divers procédés.

α. En chauffant le métal avec du soufre ; cette méthode est le plus généralement applicable. C'est ainsi qu'on a coutume de préparer le sulfure de fer qui sert dans les laboratoires pour obtenir l'acide sulfhydrique. La température à laquelle le soufre se combine avec la plupart des métaux, le zinc et le fer, par exemple, est notablement plus élevée que celle de la fusion du soufre ; c'est pourquoi on est obligé, pour produire cette combinaison, d'élever considérablement la température du métal. Certains oxydes de métaux pesants, traités par un excès de soufre, donnent également des sulfures en produisant en même temps de l'anhydride sulfureux : les oxydes de l'arsenic sont dans ce cas ; mais la plupart des oxydes donnent alors un mélange de sulfure et d'oxyde.

Lorsqu'on chauffe les hydrates ou carbonates alcalins avec du soufre, on obtient du sulfate et un polysulfure. Quelques oxydes métalliques qui ne sont pas attaqués par le soufre, se transforment néanmoins en sulfures, lorsqu'on les chauffe avec un mélange de soufre et de carbonate alcalin ; c'est ainsi que l'on prépare les sulfures de chrome et d'urane.

β. Par l'addition d'acide sulfhydrique ou d'un sulfhydrate à une solution métallique ; cette méthode est applicable à tous les métaux pesants, sauf le chrome et l'aluminium. Les précipités ainsi obtenus sont généralement envisagés comme des hydrates de sulfures. Au lieu d'employer les solutions des sels métalliques, on peut aussi traiter des oxydes très-divisés par un courant d'hydrogène sulfuré, avec l'intervention d'une température plus ou moins élevée, suivant les cas.

γ. Certains métaux, chauffés dans de l'hydrogène sulfuré, forment des sulfures et mettent de l'hydrogène en liberté. Dans certaines opérations métallurgiques, il se forme des sulfures, non par l'action de l'hydrogène sulfuré, mais par celle d'un autre sulfure métallique sur un métal. C'est ainsi qu'il se forme du sulfure de fer dans la réduction de l'antimoine sulfuré par la limaille de fer :

$$Fe^3 + Sb^2S^3 = 3FeS + Sb^2.$$

δ. En réduisant les sulfates ou les autres sels à acide oxygéné du soufre. Cette réduction peut souvent être opérée par un courant d'hydrogène à une température élevée. On prépare souvent les sulfures alcalins et alcalino-terreux en calcinant leurs sulfates avec du charbon :

$$BaSO^4 + 4C = BaS + 4CO.$$

Digitized by Google

c. On peut encore préparer les sulfures en dirigeant de la vapeur de sulfure de carbone sur des oxydes métalliques chauffés au rouge; le sulfure de titane est généralement préparé de cette manière :

$$TiO^2 + CS^2 = TiS^2 + CO^2.$$

147. La plupart des sulfures métalliques qui se rencontrent dans la nature sont cristallisés. Quelques-uns d'entre eux possèdent une couleur caractéristique, comme le sulfure de mercure rouge ou cinabre, le sulfure jaune d'arsenic ou orpiment. D'autres sont doués à un haut degré de l'éclat métallique; tels sont la stibine ou sulfure d'antimoine, le sulfure de plomb ou galène, les sulfures de fer et de cuivre ou pyrites. Quelques-uns, comme le sulfure de zinc ou la blende sont brillants et en même temps translucides. Tous les sulfures, à la température ordinaire, sont plus ou moins cassants; le sulfure d'étain, seul, jouit d'une certaine élasticité. Ils sont fusibles; ceux des métaux facilement fusibles sont moins fusibles que les métaux eux-mêmes; ceux au contraire des métaux moins fusibles fondent plus facilement. Quelques sulfures, comme ceux de mercure et d'arsenic, se volatilisent et se subliment au-dessous du rouge. Les sulfures d'or, de platine et de mercure sont complétement décomposés par la chaleur rouge; quelques persulfures d'autres métaux, par exemple ceux de fer et de zinc, perdent seulement une partie de leur soufre. Aucun sulfure métallique ne peut être chauffé au rouge, au contact de l'air, sans éprouver une décomposition ou une oxydation; calcinés dans un courant d'air, ils se transforment en sulfates, comme les sulfures des métaux très-basiques, ou en anhydride sulfureux et oxydes; tels sont les sulfures des métaux pesants. Les sulfures des métaux précieux, or, platine, argent, mercure, donnent dans ces circonstances non de l'oxyde, mais le métal lui-même. Cette calcination des sulfures au contact de l'air où dans un courant d'air est une opération très-fréquemment utilisée en métallurgie; elle porte le nom de *grillage*. On la pratique plus en petit dans les laboratoires en employant un tube de verre ouvert à ses deux extrémités et que l'on tient légèrement incliné. On y chauffe le sulfure, le courant d'air s'établit de lui-même, par tirage, et le gaz sulfureux se dégage par l'extrémité supérieure. Mais un certain nombre de sulfures, surtout de sulfures hydratés, sont attaqués par l'air déjà à la température ordinaire. Comme on l'a déjà vu, les solutions de sulfures et sulfhydrates alcalins se décomposent rapidement au contact de l'air, en abandonnant du soufre, tandis qu'il se forme successivement de l'hyposulfite, du sulfite et finalement du sulfate. Scheele, employait ces sulfures alcalins comme moyens eudiométriques, pour absorber l'oxygène de l'air ou d'autres mélanges

Digitized by Google

gazeux. Les monosulfures alcalins anhydres, lorsqu'ils sont très-divisés, sont pyrophoriques, c'est-à-dire qu'ils absorbent l'oxygène de l'air avec tant d'énergie que la combinaison a lieu avec incandescence. Les sulfures des métaux appartenant au groupe du fer, surtout ceux obtenus par voie humide, sont également attaqués rapidement par l'air, à la température ordinaire ; dans quelques cas, du soufre est mis en liberté, en même temps qu'il se forme de l'oxyde et une petite quantité de sulfates ; dans d'autres cas, c'est surtout ce dernier produit qui se forme, avec des traces seulement d'oxyde et de soufre libre :

$$H^2O + 2FeS + O^5 = 2HFeO^2 + S^2$$
$$CuS + O^4 = CuSO^4.$$

L'acide azotique concentré et l'eau régale oxydent rapidement les sulfures métalliques en formant de l'oxyde ou du chlorure métallique, de l'acide sulfurique et généralement un peu de soufre libre qui se réunit en globules très-difficiles à oxyder. Chauffés dans une atmosphère de chlore, tous les sulfures donnent du chlorure de soufre et du chlorure métallique. Les sulfures des métaux électro-négatifs sont attaqués très-rapidement. Quelques sulfures, calcinés avec du charbon ou dans un courant d'hydrogène, sont réduits à l'état métallique, avec formation de sulfure de carbone ou d'acide sulfhydrique. On a déjà décrit plus haut l'action de l'eau et des acides sur les sulfures. Tous les sulfures, calcinés avec du carbonate de sodium donnent une masse qui, humectée d'eau, noircit une plaque d'argent, et qui, traitée par un acide, dégage de l'hydrogène sulfuré.

Chlorures de soufre.

148. Afin de faire ressortir les analogies qui existent entre les combinaisons hydrogénées et chlorées du soufre, il vaut mieux envisager ces composés comme des sulfures de chlore, malgré le caractère si électro-négatif du chlore. Ces sulfures sont au nombre de deux bien connus : le protosulfure de chlore Cl^2S, analogue à l'acide sulfhydrique H^2S et le bisulfure de chlore Cl^2S^2 correspondant au bisulfure d'hydrogène H^2S^2. Peut-être existe-t-il aussi un tétrachlorure de soufre SCl^4 qui représente l'anhydride sulfureux SO''^2 et qui est analogue au chlorure de sélénium $SeCl^4$.

149. **Protosulfure de chlore.** — Symbole, Cl^2S. — Poids moléculaire, 105. — Densité de vapeur, 52,5. □□. — On obtient ce composé en faisant passer un courant de chlore à travers du persulfure de chlore :

$$Cl^2S^2 + Cl^2 = 2Cl^2S.$$

Digitized by Google

Le chlore est rapidement absorbé, et il se forme un liquide rouge foncé; on chasse l'excès de chlore par une légère ébullition.

La densité du persulfure de chlore est égale à 1,62; il ne se solidifie pas encore à — 30°. Il bout à 64°, mais pendant l'ébullition, il éprouve une décomposition partielle. Exposé à la lumière, il perd du chlore. Lorsqu'on y ajoute de l'eau, il se décompose principalement en acides chlorhydrique et thiosulfurique, puis, par une décomposition secondaire, ce dernier donne de l'acide sulfureux et du soufre libre :

$$2Cl^2S + 3H^2O = 4HCl + H^2S^2O^3 \text{ ou } H^2SO^3 + S.$$

L'acide azotique le transforme en acides chlorhydrique et sulfurique. Il se combine directement à l'ammoniaque pour former du sulfure de chlorammonium $(AzH^3Cl)^2S$ ou du chlorosulfure de chlorammonium $(AzH^3Cl)ClS$. M. Guthrie a fait voir qu'il se combine de même avec l'éthylène et ses homologues. C'est ainsi qu'avec l'éthylène il a obtenu le chlorosulfure de chloréthyle $C^2H^4Cl.ClS$, composé anologue au mercaptan $C^2H^5.HS$ et à l'alcool $C^2H^5.HO$. Le protosulfure de chlore se transforme peu à peu, par oxydation, en chloraldéhydes sulfureuse et sulfurique Cl^2SO et Cl^2SO^2.

150. **Persulfure de chlore.** — Symbole, Cl^2S^3. — Poids moléculaire, 135. — Densité de vapeur, 62,5. ☐☐. — On obtient cette combinaison en dirigeant un courant de chlore sec sur un excès de soufre maintenu en fusion, et soumettant à la distillation. C'est un liquide très-mobile, jaune rougeâtre, fumant fortement à l'air et doué d'une odeur particulière, désagréable et pénétrante. Sa densité est égale à 1,687; il bout à 139°. Versé dans l'eau goutte à goutte, il se réunit au fond en gouttes oléagineuses et s'y décompose lentement en soufre, acide chlorhydrique et acide thiosulfurique; ce dernier à son tour se décompose peu à peu en soufre et acide sulfureux :

$$2Cl^2S^3 + 3H^2O = 4HCl + S^2 + H^2S^2O^3 \text{ ou } H^2SO^3 + S.$$

Il se combine directement à l'ammoniaque, pour donner le bisulfure de chlorammonium $(AzH^3Cl)^2S^2$; à l'éthylène, avec lequel il produit le bisulfure de chloréthyle $(C^2H^4Cl)^2S^2$. Il dissout abondamment le soufre, surtout à chaud. Saturé de soufre à la température ordinaire, il constitue un liquide jaune clair d'une densité égale à 1,7 et renfermant 66,7 pour 100 de soufre.

[Le sulfure de chlore décompose l'acide iodhydrique en produisant de l'acide chlorhydrique, de l'iode, du soufre libre, de l'iodure de soufre et de l'hydrogène sulfuré (Hautefeuille).]

Digitized by Google

La solution du persulfure de chlore, avec un excès de soufre, dans de la benzine brute est employée pour la vulcanisation ou la sulfuration du caoutchouc.

151. **Tétrachlorure de soufre.** — SYMBOLE, SCl^4. — POIDS MOLÉCULAIRE, 174. — On n'a pas encore isolé cette combinaison à l'état de liberté. Lorsqu'on fait passer un courant de chlore sur certains sulfures, d'étain ou d'antimoine, par exemple, il se forme des chlorures doubles de métal et de soufre, dans lesquels le chlorure de soufre a pour composition SCl^4. En saturant complétement de chlore, à une basse température, le bisulfure de chlore, M. Carius a obtenu un corps qui, par sa composition, se plaçait presque exactement entre le protosulfure de chlore et le tétrachlorure de soufre, et qui était probablement un mélange des deux.

151 (a). [**Bromures de soufre.** — Le brome en se combinant au soufre forme un liquide, rouge foncé, paraissant répondre au bisulfure de chlore, se comportant comme celui-ci vis-à-vis de l'eau, et ne distillant pas sans décomposition.

Iodure de soufre. — L'iode se combine au soufre dans différentes circonstances. Ces deux corps fondent ensemble en une masse grise, demi-cristalline, à aspect métallique, qui abandonne tout son iode à l'alcool ou par une exposition à l'air. Le produit que l'on obtient en faisant agir l'hydrogène sulfuré sur le chlorure d'iode, ou en laissant évaporer du sulfure de carbone tenant du soufre et de l'iode en dissolution, est tout aussi instable. M. Guthrie a obtenu une combinaison définie, cristallisée en belles tables, en faisant agir l'iodure d'éthyle sur le bisulfure de chlore. Cette combinaison renferme le bisulfure d'iode.

Bisulfure d'iode. — SYMBOLE, I^2S^2. — POIDS MOLÉCULAIRE, 318. — Sa formation a lieu suivant l'équation :

$$2C^2H^5I + Cl^2S^2 = 2C^2H^5Cl + I^2S^2.$$

Cette réaction s'accomplit, à la température ordinaire, dans l'espace de douze heures. Si l'on opère en vase clos, avec un excès d'iodure d'éthyle, le produit est pur.]

Combinaisons oxygénées du soufre.

152. La série complète des dérivés oxydés de l'acide sulfhydrique,

Digitized by Google

correspondant à la série des dérivés oxydés de l'acide chlorhydrique, comprendrait les termes suivants :

Acide sulfhydrique	H^2S	HCl	Acide chlorhydrique
— —	H^2SO	HClO	Acide hypochloreux.
— —	H^2SO^2	$HClO^2$	Acide chloreux.
Acide sulfureux	H^2SO^3	$HClO^3$	Acide chlorique.
Acide sulfurique	H^2SO^4	$HClO^4$	Acide perchlorique.

Les acides chlorés ne renferment qu'un atome d'hydrogène métallique ; ils sont monobasiques : les acides de soufre sont bibasiques, car ils renferment 2 atomes d'hydrogène remplaçables par un métal. Ainsi l'acide sulfureux forme des sulfites neutres M^2SO^3 et des sulfites acides $MHSO^3$; l'acide sulfurique forme également des sulfates neutres M^2SO^4 et des sulfates acides $MHSO^4$. Ces deux acides forment en outre des sels doubles dans lesquels les 2 atomes d'hydrogène sont remplacés par des atomes de métaux différents, comme le sulfate de potassium et de sodium $KNaSO^4$.

Nous ne connaissons pas jusqu'à présent le premier et le second terme de cette série d'oxydes, mais nous connaissons leurs analogues dans la série chlorée (le chlore remplaçant l'hydrogène). Ce sont les chloraldéhydes sulfureuse et sulfurique Cl^2SO et Cl^2SO^2, qui sont des termes d'oxydation du sulfure de chlore correspondant au sulfure d'hydrogène H^2S.

La composition des acides sulfureux et sulfurique et de leurs sels peut être représentée, si l'on veut exprimer les dédoublements en eau et anhydride, par les formules :

	Anhydrides.	Acides.
Acide sulfureux	SO^2	$H^2SO^3 = H^2O.SO^2$.
Acide sulfurique	SO^3	$H^2SO^4 = H^2O.SO^3$.

Ces acides, traités par les différents réactifs, éprouvent des décompositions variées, ce qui indique que l'on peut écrire leur formule rationnelle de différentes manières ; mais les formules ci-dessus, qui indiquent leur dédoublement en anhydride et eau sont les plus usitées ; car ce genre de décomposition est le plus fréquent. Les formules suivantes font voir d'autres modes de dédoublement de ces acides :

$$H^2.SO^4 ; H^2S.O^4 ; H^2O^2.SO^2, \text{ etc.}$$

Les acides sulfureux et sulfurique peuvent résulter de l'union directe de leurs anhydrides avec une molécule d'eau ; inversement, les anhydrides peuvent résulter des acides par élimination d'eau.

Ces deux acides peuvent s'obtenir par oxydation directe de l'acide

Digitized by Google

sulfhydrique; inversement, on peut obtenir les sulfures par désoxydation des sulfites et des sulfates; l'acide sulfhydrique, au surplus, se forme facilement par réduction de l'acide sulfureux.

Les acides sulfureux et sulfurique se transforment aisément l'un dans l'autre, par oxydation et par réduction.

Les chloraldéhydes sulfureuse et sulfurique (chlorures de thionyle et de sulfuryle), traitées par l'eau, donnent les acides correspondants qui, réciproquement, peuvent fournir les chloraldéhydes par l'action des pentachlorures de phosphore. Comme on l'a vu plus haut ils peuvent aussi résulter des sulfures de chlore.

Aux sulfates se rattachent les thiosulfates, groupe de sels connus plus généralement sous le nom peu systématique d'hyposulfites. Ces sels paraissent être des sulfates dont 1 atome d'oxygène est remplacé par 1 atome de soufre, comme le montre leur formule. Ainsi le sulfate de sodium est Na^2SO^4; l'hyposulfite ou thiosulfate de sodium, $Na^2S(O^3S)$ ou $Na^2S^2O^3$. Lorsqu'on fait agir l'oxygène ou un peroxyde sur un sulfite, par exemple Na^2SO^3, on obtient un oxysulfate Na^2SO^3O ou sulfate Na^2SO^4; si on traite un sulfite par du soufre ou un persulfure, il se transforme de même en thiosulfate Na^2SO^3S. Il a déjà été question plus haut du remplacement total ou partiel, dans les sels, de l'oxygène par le soufre.

Il existe aussi une série remarquable d'acides oxygénés du soufre, renfermant 6 atomes d'oxygène et 2 ou plusieurs atomes de soufre; cette série, connue sous le nom de série polythionique, renferme les termes suivants :

$H^2S^2O^6$ Acide dithionique.
$H^2S^3O^6$ Acide trithionique.
$H^2S^4O^6$ Acide tétrathionique.
$H^2S^5O^6$ Acide pentathionique.

Les dithionates s'obtiennent directement par l'action de l'anhydride sulfureux sur les peroxydes métalliques : $MnO^2 + 2SO^2 = MnS^2O^6$. Par la chaleur, ceux-ci se transforment en sulfate et anhydride sulfureux : $MnS^2O^6 = MnSO^4 + SO^2$.

Les tri-, tétra- et pentathionates éprouvent une décomposition analogue sous l'influence de la chaleur.

Aldéhyde sulfureuse : H^2SO (inconnue).

153. **Chloraldéhyde sulfureuse.** — Symbole, Cl^2SO. — Poids moléculaire, 119. — Ce composé, plus connu sous le nom de *chlorure de*

Digitized by Google

thionyle, $(SO)''Cl^2$, résulte de l'oxydation des deux sulfures de chlore. Cependant on le prépare généralement par l'action du pentachlorure de phosphore sur l'anhydride sulfureux ou par celle de l'oxychlorure de phosphore sur les sulfites :

$$SO^2 + Cl^5P = Cl^2SO + Cl^3PO$$
$$6CaSO^3 + 4Cl^5PO = 6Cl^2SO + 2Ca^3(PO^4)^2.$$

On le sépare, par distillation, du phosphate de calcium formé simultanément dans la seconde réaction, ou par distillation fractionnée de l'oxychlorure de phosphore volatil qui l'accompagne, si l'on opère par la première méthode. C'est un liquide incolore, très-réfringent, bouillant à 82°. Il est décomposé par l'eau, l'alcool, l'ammoniaque, etc., à la manière des chloraldéhydes en général, en formant de l'acide sulfureux, de l'acide éthylsulfureux, de la thionamide, etc. Le chlorure de thionyle, l'acide sulfureux et la thionamide peuvent être rapportés respectivement aux types chlorure, hydrate et amide doublés, comme le montrent les formules suivantes :

$$(SO)''Cl^2 = Cl^2SO;\quad \left.\begin{matrix}(SO)''\\H^2\end{matrix}\right\}O^2 = (HO)^2SO;\quad \left.\begin{matrix}SO''\\H^2\\H^2\end{matrix}\right\}Az^2 = (AzH^2)^2SO.$$

Aldéhyde sulfurique : H^2SO^2 (inconnue).

154. **Chloraldéhyde sulfurique**. — Symbole, Cl^2SO^2. — Poids moléculaire, 135. — Densité de vapeur, 67,5. ☐☐. — Cette combinaison, souvent désignée sous le nom de chlorure de sulfuryle $(SO^2)''Cl^2$ se forme par l'union directe du chlore sec avec l'anhydride sulfureux, sous l'influence des rayons directs du soleil. On obtient des combinaisons analogues par l'action du brome et de l'iode sur l'anhydride sulfureux, mais ces combinaisons ne se font toutes qu'avec lenteur et incomplétement. On obtient également la chloraldéhyde sulfurique par l'action du pentachlorure de phosphore sur l'anhydride sulfurique; mais la meilleure manière de la préparer consiste à traiter l'acide sulfurique par le pentachlorure de phosphore, ou le sulfate de plomb par l'oxychlorure de phosphore :

$$SO^3 + Cl^5P = Cl^2SO^2 + Cl^3PO$$
$$H^2SO^4 + 2Cl^5P = Cl^2SO^2 + 2Cl^3PO + 2HCl$$
$$3PbSO^4 + 2Cl^3PO = 3Cl^2SO^2 + Pb^3(PO^4)^2.$$

Digitized by Google

La chloraldéhyde sulfurique est un liquide incolore, fumant à l'air, d'une densité égale à 1,66 ; elle bout à 77° et peut être distillée sans décomposition sur de la chaux ou de la baryte caustique. Elle forme au fond de l'eau une goutte oléagineuse qui disparaît peu à peu, en se transformant en acides chlorhydrique et sulfurique :

$$Cl^2SO^2 + 2HHO = 2HCl + (HO)^2SO^2 \text{ ou } H^2SO^4.$$

Il se comporte d'une manière analogue vis-à-vis de l'alcool :

$$Cl^2SO^2 + 2C^2H^5HO = 2C^2H^5Cl + (HO)^2SO^2 \text{ ou } H^2SO^4.$$

Seulement l'acide sulfurique réagit sur une seconde molécule d'alcool, pour produire de l'acide éthylsulfurique :

$$C^2H^5HO + H^2SO^4 = HHO + C^2H^5HSO^4.$$

Par son action sur le gaz ammoniac sec ou sur le sesquicarbonate d'ammonium du commerce, il donne de la sulfamide :

$$4AzH^3 + Cl^2SO^2 = 2AzH^4Cl + (AzH^2)^2SO^2 \text{ ou } Az^2H^4SO^2.$$

Le chlorure de sulfuryle (chloraldéhyde sulfurique), l'acide sulfurique et les sulfamides peuvent être rapportés aux trois types chlorure, hydrate, amide doublés :

$$(SO^2)''Cl^2 = Cl^2SO^2 ; \left.\begin{matrix}(SO^2)''\\H^2\end{matrix}\right\} O^2 = (HO)^2SO^2 ; \left.\begin{matrix}(SO^2)''\\H^2\\H^2\end{matrix}\right\} Az^2 = (AzH^2)^2SO^2.$$

On obtient un troisième oxychlorure de soufre en traitant le protosulfure de chlore par le chlore humide. Il se produit un composé cristallin que l'eau décompose en donnant de l'acide chlorhydrique et de l'acide sulfurique.

155. **Acide chlorhydrosulfureux.** — Symbole, $HClSO^3$. — Poids moléculaire, 116,5. — Ce composé intéressant, appelé aussi acide chlorosulfurique, que l'on peut considérer comme un dérivé chloré de l'acide sulfureux H^2SO^3, a été, sinon découvert, au moins nettement défini par M. Williamson qui a en outre tiré de son mode de formation certaines conséquences théoriques d'une grande importance. Le pentachlorure de phosphore, en agissant sur un acide oxygéné monoatomique le transforme en chloraldéhyde correspondante ; et, inversement, cette dernière, par l'action de l'eau, reproduit l'acide qui lui avait donné naissance, en échangeant son chlore contre le radical hydroxyle (peroxyde d'hydrogène). C'est ainsi que le chlorure d'azotyle

Digitized by Google

(chloraldéhyde azotique) et l'acide azotique peuvent être transformés l'un dans l'autre. L'action du pentachlorure de phosphore sur l'acide sulfurique, et celle de l'eau sur la chloraldéhyde sulfurique, conduisent à des résultats correspondant parfaitement aux transformations précédentes ; mais, tandis que le chlorure d'azotyle et l'hydrate d'azotyle (acide azotique) se transforment l'un dans l'autre en un seul temps, le dichlorure et le dihydrate de sulfuryle (acide sulfurique) éprouvent cette transformation en deux phases. Ainsi l'on a :

$$Cl^2SO^2 \text{ ou } \left.\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right\} SO^2 \text{ ou } (SO^2)''Cl^2 \left.\right\} \text{ chloraldéhyde sulfurique ou chlorure de sulfuryle ;}$$

$$ClHSO^3 \text{ ou } \left.\begin{matrix}Cl\\HO\end{matrix}\right\} SO^2 \text{ ou } \left.\begin{matrix}(SO^2)''\\H\end{matrix}\right\} O \text{ acide chlorhydro-sulfureux ou monochlorhydrine sulfurique.}$$

$$\text{et } H^2SO^4 \text{ ou } \left.\begin{matrix}HO\\HO\end{matrix}\right\} SO^2 \text{ ou } \left.\begin{matrix}(SO^2)''\\H^2\end{matrix}\right\} O^2 \text{ acide sulfurique (*).}$$

Le composé intermédiaire $ClHSO^3$ est celui que nous avons à considérer pour le moment; il résulte de l'action de l'humidité sur la chloraldéhyde sulfurique :

$$Cl^2SO^2 + HHO = Cl(HO)SO^2 + HCl$$

il constitue aussi le premier produit de l'action du pentachlorure de phosphore sur l'acide sulfurique :

$$(HO)^2SO^2 + Cl^5P = Cl(HO)SO^2 + HCl + Cl^3(PO).$$

Cette réaction, employée en premier lieu par M. Williamson, donne le moyen le plus commode pour préparer ce corps. On peut également l'obtenir par l'union directe du gaz acide chlorhydrique avec l'anhydride sulfurique, ou par l'action du chlore incomplétement desséché sur l'anhydride sulfureux, sous l'influence du noir de platine. H. Rose l'a obtenu en distillant un mélange de protosulfure de chlore sur l'acide sulfurique fumant ou de Nordhausen.

L'acide chlorhydrosulfureux est un liquide incolore, bouillant à 145° en se décomposant partiellement en acide sulfurique et chlorure de sulfuryle. Traité par le perchlorure de phosphore, il se transforme en chlorure de sulfuryle. Versé dans l'eau, il tombe au fond et s'y dissout peu à peu, avec formation d'acides chlorhydrique et sul-

(*) Le radical éthylène, connu à l'état de liberté, donne lieu à la même série : $(C^2H^4)Cl^2$ chlorure d'éthylène ; $\left.\begin{matrix}(C^2H^4)''\\H\\Cl\end{matrix}\right\} O$ monochlorhydrine ; $\left.\begin{matrix}(C^2H^4)''\\H^2\end{matrix}\right\} O^2$ glycol.

Digitized by Google

furique. Il a les propriétés bien caractérisées d'un acide, et forme des sels particuliers dans lesquels l'atome d'hydrogène est remplacé par son équivalent de métal. Il dissout le chlorure de sodium à une douce chaleur, en produisant de l'acide chlorhydrique et du chlorosulfite de sodium $NaClSO^3$. Avec l'azotate de sodium, il donne du sulfate acide de sodium et du chlorure d'azotyle :

$$Na(AzO^2)O + HClSO^3 = HNaSO^4 + (AzO^2)Cl.$$

L'existence de composés intermédiaires correspondant à cet acide caractérise nettement les acides et les chloraldéhydes diatomiques.

155 (a). [**Chloraldéhyde anhydrosulfurique.** — Symbole, $Cl^2S^2O^5$. — Poids moléculaire, 215. — Densité de vapeur, 53,7. . — Ce corps, désigné quelquefois improprement par le nom d'acide sulfurique monochloré, se forme par l'action de l'anhydride sulfurique sur le sulfure de chlore (Rose) ou sur le chlorure de sodium (Rosensthiel) :

$$2NaCl + 4SO^3 = Cl^2S^2O^5 + Na^2S^2O^7.$$

Il correspond par sa composition à une molécule double d'anhydride sulfurique dont un atome d'oxygène est remplacé par son équivalent Cl^2 de chlore. Mais on a plus de raison de l'envisager comme un oxychlorure de disulfuryle dérivant de l'acide anhydrosulfurique $\left.\begin{matrix}(SO^2)''\\(SO^2)''\end{matrix}\right\}O^3$ H^2 et exprimé par la formule $\left.\begin{matrix}(SO^2)''\\(SO^2)''\end{matrix}\right\}O$; c'est la dichlorhydrine disulfurique. C'est un liquide incolore, oléagineux, d'une densité égale à 1,76, et bouillant à 145° (*). Il échange facilement son chlore ; avec l'acétate de sodium, par exemple, il donne du chlorure d'acétyle et de l'anhydrosulfate de sodium :

$$Cl^2S^2O^5 + 2C^2H^3NaO^2 = 2C^2H^3O^2Cl + Na^2S^2O^7.]$$

Anhydride sulfureux, acide sulfureux et ses sels.

156. L'anhydride sulfureux SO^2 est absorbé par l'eau, avec dégagement de chaleur et production d'acide sulfureux H^2SO^3. Cette combinai-

(*) Il est à remarquer que la plupart de ces combinaisons ont à peu près le même point d'ébullition, et que leur composition centésimale est très-rapprochée ; mais leurs réactions et leur mode de production indique assez qu'on a réellement à faire à des corps différents.

Digitized by Google

son H^2SO^3 a été obtenue par Doepping sous forme de cristaux cubiques. Mais lorsqu'on fait bouillir la solution aqueuse de ce corps et qu'on fait passer le gaz sur les agents desséchants ordinaires, chlorure de calcium ou acide sulfurique, on n'obtient que l'anhydride sulfureux sec. Les sulfites M^2SO^3 et $MHSO^3$ sont des combinaisons bien définies. L'acide ou l'anhydride sulfureux existent à l'état gazeux dans le voisinage des volcans ; on le rencontre en dissolution dans certaines sources.

157. **Anhydride sulfureux.** — SYMBOLE, SO^2. — POIDS MOLÉCULAIRE, 64. — DENSITÉ DE VAPEUR, 32. — Ce composé résulte soit de phénomènes d'oxydation soit de phénomènes de réduction.

α. Phénomènes d'oxydation. On obtient ce gaz par la combustion du soufre dans l'oxygène sec. Le soufre brûle avec une flamme bleuâtre violacée ; et le gaz résultant de cette combustion occupe, lorsque la température s'est de nouveau abaissée, exactement le même volume que celui de l'oxygène employé à la combustion. L'anhydride sulfureux se forme aussi par la combustion du soufre à l'air, par le grillage des sulfures métalliques et par la calcination du soufre avec des oxydes métalliques ; ceux de cuivre et de manganèse, par exemple.

β. Phénomènes de désoxydation. On prépare généralement l'anhydride sulfureux par réduction de l'acide sulfurique. A cet effet, dans les laboratoires, on fait bouillir l'acide sulfurique avec du cuivre ou du mercure :

$$Hg \text{ ou } Cu^2 + 2H^2SO^4 = HgSO^4 \text{ ou } (Cu^2)\,SO^4 + 2H^2O + SO^2.$$

Avec le mercure, il peut se former du sulfate mercureux en même temps que du sulfate mercurique ; avec le cuivre, il se produit aussi en outre, d'après M. Maumené, du sulfure et du bisulfure de cuivre. On peut faire passer le gaz dans un peu d'eau pour le laver, puis on le dessèche sur du chlorure de calcium. Industriellement, pour préparer l'acide sulfureux en grand, on remplace le métal par du charbon de bois, de la paille hachée, de la sciure de bois, etc. ; mais alors l'anhydride sulfureux est toujours mélangé de son volume environ d'anhydride carbonique et d'oxyde de carbone. M. Wach recommande pour la préparation de l'anhydride sulfureux dans les laboratoires, de faire agir le soufre sur de l'acide sulfurique dans un tube en U scellé à la lampe ; dans ce cas l'anhydride se condense à l'état liquide dans la partie froide du tube.

L'anhydride sulfureux est gazeux à la température et sous la pression ordinaires, mais on peut facilement l'amener à l'état liquide par une pression de trois atmosphères ou par le froid produit par un mélange

Digitized by Google

de glace et de sel. On peut en obtenir des quantités considérables à l'état liquide en décomposant l'acide sulfurique par le cuivre, faisant passer le gaz dans un peu d'eau pour le laver, puis dans un tube en U où il prend la température ambiante, puis sur du chlorure de calcium pour le dessécher, enfin, dans un récipient convenable, entouré de glace et de sel, dans lequel il se condense. Le produit ainsi obtenu peut être conservé dans des tubes scellés ou dans des flacons à eau de Seltz, dont le bouchon est retenu par un fil de fer ou par une pince à vis, et au lieu d'un bouchon de liége, il est bon d'employer un bouchon de caoutchouc. Lorsqu'on évapore l'anhydride liquide dans le vide ou lorsqu'on le refroidit par un mélange d'acide carbonique solide et d'éther, il se solidifie en produisant des flocons blancs demi-cristallins. L'anhydride sulfureux solide est plus dense qu'à l'état liquide : il fond à — 79° ; à l'état liquide, il constitue un liquide mobile, incolore et transparent. Sa densité est égale à 1,45 ; il bout à — 10°. Il produit un grand froid en s'évaporant et ce froid est quelquefois assez intense pour le solidifier lui-même en partie ; de l'eau dans laquelle on le verse se congèle immédiatement. L'acide sulfureux gazeux est incolore, ininflammable et irrespirable. Il éteint immédiatement les corps en combustion. Sa densité est plus du double de celle de l'air, aussi peut-on le recueillir dans un flacon en en déplaçant l'air par en bas ; on peut le recueillir sur le mercure, mais non sur l'eau dans laquelle il est très-soluble ; son odeur est caractéristique et suffocante. Complétement sec, il ne rougit pas le papier bleu de tournesol, au moins immédiatement ; il blanchit momentanément un grand nombre de matières colorantes organiques, aussi l'emploie-t-on en grande quantité, gazeux ou dissous dans l'eau, pour le blanchiment de la laine, de la paille, etc., et pour la conservation de quelques tissus animaux, comme le parchemin et les cordes de boyau. A cet effet on introduit ces substances, humectées d'eau, dans des chambres où l'on brûle du soufre. Les matières colorantes paraissent former des combinaisons avec l'anhydride ou avec l'acide sulfureux, car on peut les régénérer en saturant l'acide sulfureux par un alcali, ou en ajoutant un acide énergique qui le déplace. On a aussi employé les vapeurs qui se forment dans la combustion du soufre, comme agent désinfectant.

158. **Acide sulfureux.** — SYMBOLE, H^2SO^5. — POIDS MOLÉCULAIRE, 82.

α. On obtient cet acide par la combustion de l'hydrogène dans un excès d'oxygène ou d'air, ou bien en le déplaçant de ses sels par un acide plus énergique, comme les acides sulfurique, chlorhydrique, oxalique, etc.

β. Dans la pratique, on le prépare toujours en dissolvant l'anhydride

Digitized by Google

sulfureux dans l'eau. Lorsqu'on introduit de l'anhydride sulfureux liquide dans de l'eau à 0° ou dans de la glace, il entre dans une vive ébullition, en se combinant à l'eau et en donnant l'acide sulfureux à l'état solide, mélangé à un excès de glace. On obtient l'acide sulfureux solide, en lamelles cristallines blanches, en faisant arriver dans un mélange réfrigérant de l'anhydride sulfureux gazeux humide. M. I. Pierre a obtenu des cristaux d'acide sulfureux, ressemblant à ceux de salpêtre et renfermant $H^2SO^3,8H^2O$; en faisant passer du gaz sulfureux dans une solution de ce corps refroidie à — 6°. Ces cristaux sont fusibles à + 4°. M. Doepping l'a obtenu en cristaux cubiques en refroidissant à 0° sa solution aqueuse concentrée.

La solution d'acide sulfureux que l'on trouve dans le commerce est obtenue en faisant tomber goutte à goutte de l'eau sur une colonne de coke que traverse de l'acide sulfureux produit par la combustion du soufre. Dans les laboratoires on le prépare en faisant passer de l'anhydride sulfureux dans de l'eau froide qui en absorbe environ 43,5 fois son volume. Cette absorption est accompagnée d'une légère élévation de température. La densité de la solution est égale à 1,04. Elle est incolore; sa réaction est acide et son odeur est celle du soufre qui brûle. Elle abandonne de l'acide ou de l'anhydride sulfureux par l'ébullition ; mais pour en chasser tout le gaz, il faut prolonger l'ébullition pendant longtemps. Exposée à l'air, elle s'oxyde peu à peu en donnant de l'acide sulfurique. Mélangée d'acide chlorhydrique et de zinc ou de chlorure stanneux, elle est réduite et donne de l'hydrogène sulfuré que l'on reconnaît facilement, dans le cas où l'on emploie le zinc, par l'action exercée sur du papier de plomb ; avec le chlorure stanneux, il se produit un précipité brun de sulfure stanneux.

L'acide sulfureux, aussi bien que son anhydride, sont des agents réducteurs énergiques. Ils déplacent l'iode de l'acide iodique ou des iodates et le transforment, s'ils sont en excès, en acide iodhydrique. L'acide sulfureux, en effet, en présence de l'eau, transforme l'iode en acide iodhydrique et passe lui-même à l'état d'acide sulfurique :

$$H^2SO^3 + I^2 + H^2O = 2IH + H^2SO^4.$$

La méthode volumétrique générale de M. Bunsen repose sur cette réaction. L'acide et l'anhydride sulfureux réduisent les acides arsénique, chromique et manganique ; ils réduisent également le chlorure d'or en mettant de l'or métallique en liberté, et précipitent le tellure et le sélénium de leurs combinaisons oxygénées.

159. **Sulfites.** — SYMBOLES : $HMSO^3$, *sels acides* ; M^2SO^3 ou $M''SO^3$, *sels neutres*.

Digitized by Google

α. On prépare généralement ces sels en faisant passer un courant de gaz sulfureux à travers de l'eau tenant en suspension ou en dissolution, un oxyde, hydrate ou carbonate métallique. Les sulfites acides de baryum, strontium, calcium et magnésium, et les sulfites alcalins neutres sont solubles dans l'eau.

β. Les autres sulfites sont, pour la plupart, insolubles dans l'eau et s'obtiennent par précipitation, à l'aide d'un sulfite alcalin. Les sulfites neutres et acides présentent des analogies très-marquées avec une autre classe de sels avec lesquels ils sont pour la plupart isomorphes, les carbonates neutres et acides dont il sera question plus tard. Les sulfites neutres, aussi bien que les sulfites acides, sont des sels bien cristallisés, quelquefois hydratés, mais, en général, anhydres. Au rouge, les sulfites sont décomposés, soit en sulfates et sulfures, soit en anhydride sulfureux et oxydes. Calcinés avec du charbon, ils sont complétement réduits à l'état de sulfures, ou, dans quelques cas, à l'état d'oxydes. Ils sont aussi réduits immédiatement, par voie humide, par le chlorure stanneux ou par l'hydrogène naissant produit par le zinc et l'acide chlorhydrique, en donnant naissance à un sulfure ou à de l'acide sulfhydrique. Les sulfites, surtout en dissolution dans l'eau, sont aisément convertis en sulfates, soit par leur oxydation au contact de l'air, soit par l'action d'agents oxydants tels que le chlore, les acides azoteux, hypochloreux, etc. De même, leurs solutions traitées par le soufre, l'acide sulfhydrique ou les sulfhydrates alcalins, produisent des thiosulfates (hyposulfites). Les sulfites sont décomposés par presque tous les acides, sauf les acides carbonique et borique, en produisant un dégagement de gaz sulfureux. Les sulfites en solution acide sont des agents réducteurs énergiques, comme l'acide sulfureux lui-même, et sont, comme tels, souvent employés dans l'analyse chimique. Le sulfite acide de sodium a été autrefois fréquemment employé comme *antichlore*, c'est-à-dire, pour débarrasser de chlore certaines substances décolorées par cet agent.

Anhydride sulfurique, acide sulfurique et sulfates.

160. Les différences entre l'acide et l'anhydride sulfuriques sont beaucoup plus tranchées qu'entre l'acide et l'anhydride sulfureux. En outre, on les obtient facilement, tous deux, dans un grand degré de pureté. L'anhydride sulfurique SO^3 réagit très-vivement sur l'eau pour produire l'acide H^2SO^4. Cet acide, à son tour, se transforme aisément en anhydride par l'élimination des éléments de l'eau. Par l'ébullition, l'acide sulfurique, d'après les recherches de M. Marignac, se dédouble partiel-

Digitized by Google

lement en eau et anhydride ; en d'autres termes, il éprouve le même dédoublement que l'acide sulfureux, mais dans une très-faible proportion (*).

161. **Anhydride sulfurique.** — SYMBOLE, SO^3. — POIDS MOLÉCULAIRE, 80. — DENSITÉ DE VAPEUR, 40. [□□].

α. On peut obtenir cette combinaison en faisant passer de l'anhydride sulfureux sec et de l'oxyène ou de l'air sur certains oxydes métalliques chauffés au rouge sombre : $SO^2 + O = SO^3$. On a reconnu qu'à cet effet un mélange d'oxyde de cuivre et d'oxyde de chrome est le plus avantageux. Des lames ou de la mousse de platine provoquent cette combinaison à une température bien inférieure au rouge.

β. On l'obtient en plus grande quantité en chauffant ensemble de l'acide sulfurique et de l'anhydride phosphorique : $H^2SO^4 - H^2O = SO^3$. L'anhydride phosphorique, qui est solide et fixe; enlève à l'acide sulfurique les éléments de l'eau et l'anhydride sulfurique volatil, ainsi formé, distille et se condense à l'état d'une masse cristalline blanche.

γ. Lorsqu'on soumet à la distillation certains persulfates, tels que ceux de fer, d'antimoine, etc., il distille un mélange ou une combinaison d'anhydride et d'acide sulfuriques ; si l'on chauffe ce produit dans une cornue, l'anhydride sulfurique abandonne bientôt l'acide sulfurique beaucoup moins volatil. L'acide sulfurique de Nordhausen qui est une combinaison définie :

$$H^2SO^4.SO^3 = \left.\begin{matrix}2(SO^2)''\\H^2\end{matrix}\right\}O^3,$$

se dédouble de cette manière en acide et anhydride. L'anhydrosulfate de sodium :

$$Na^2SO^4SO^3 = \left.\begin{matrix}2(SO^2)''\\Na^2\end{matrix}\right\}O^3,$$

qui se forme lorsque l'on calcine le sulfate acide de sodium $NaHSO^4$ éprouve une décomposition analogue lorsqu'on le chauffe un peu plus fort ; l'anhydride distille et le sulfate neutre de sodium reste pour résidu :

$$\left.\begin{matrix}2(SO^2)''\\Na^2\end{matrix}\right\}O^3 = \left.\begin{matrix}Na^2\\(SO^2)''\end{matrix}\right\}O^2 + (SO^2)''O \text{ ou } SO^3.$$

L'anhydride sulfurique se présente, à la température ordinaire, sous forme d'une masse cristalline blanche, fibreuse comme l'asbeste,

(*) Cette tendance de l'acide sulfurique à se dédoubler par la chaleur, rend compte de sa densité de vapeur anormale ; il en est de même de beaucoup d'autres substances qui occupent 4 volumes à l'état de vapeur.

Digitized by Google

dont la densité est égale à 1,95. Il fond à 24°,5 en un liquide oléagineux incolore ou légèrement brunâtre, par suite de la présence de poussières organiques, d'une densité égale à 1,97; il bout à 52°,6. Il est flexible et difficile à couper. On peut le serrer sans inconvénient entre les doigts lorsque ceux-ci ne sont pas humides. Il répand à l'air, surtout à l'air humide, d'épaisses vapeurs blanches opaques. Il ne rougit pas le papier de tournesol sec. Sa tendance à s'unir à l'eau est très-énergique, c'est pourquoi il charbonne très-promptement le bois, le papier, le sucre, etc., en leur enlevant les éléments de l'eau. Projeté dans l'eau, il s'y combine avec sifflement en produisant de l'acide sulfurique. Lorsqu'on dirige sa vapeur à travers un tube chauffé au rouge, on recueille un mélange de 1 volume d'oxygène et de 2 volumes d'anhydride sulfureux. Le phosphore prend feu dans sa vapeur, il s'unit à l'oxygène et met le soufre en liberté. Le mercure, chauffé doucement avec l'anhydride sulfurique, se transforme en sulfate mercurique, tandis qu'il se dégage de l'anhydride sulfureux.

L'anhydride sulfurique dissout le soufre et forme avec lui plusieurs combinaisons plus ou moins définies, brunes, vertes ou bleues; la présence d'une petite quantité d'acide sulfurique paraît nécessaire à la formation de ces composés. Il dissout également l'iode, avec lequel il forme une combinaison cristalline verte. Il produit de même une combinaison cristalline avec l'oxyde azotique (bioxyde d'azote). Il absorbe l'anhydride sulfureux en formant un liquide mobile qui paraît avoir pour composition $SO^2.2SO^3$. Lorsque l'on fait passer des vapeurs d'anhydride sulfurique sur de la baryte anhydre que l'on chauffe légèrement, il y a combinaison accompagnée d'une vive incandescence, et production de sulfate de baryum : $BaSO^4$ ou $BaO.SO^3$.

162. **Acide sulfurique**. — Symbole, H^2SO^4. — Poids moléculaire. 98. — Densité de vapeur, 24,5. .

α. Ainsi que nous l'avons vu, cet acide se produit par l'hydratation de l'anhydride sulfurique, par la décomposition de la chloraldéhyde sulfurique sous l'influence de l'eau ; par l'oxydation à l'air chaud de l'acide sulfhydrique humide, etc. Il se produit également par la décomposition des composés de la série thionique.

β. Il se forme aussi dans la distillation sèche des persulfates métalliques. Nous avons déjà remarqué que les sesquisulfates et les trisulfates, qui retiennent toujours un peu d'eau, donnent à la distillation un mélange d'acide et d'anhydride sulfuriques. A Nordhausen, en Saxe, on distille dans des cornues de grès un sulfate de fer, formé principalement de persulfate qu'on a desséché à une chaleur modérée. On reçoit

Digitized by Google

le produit distillé dans une petite quantité d'eau, ou, plus souvent, dans de l'acide sulfurique concentré, préparé par la méthode exposée plus loin (γ).

On obtient ainsi un liquide oléagineux brun, lourd, fumant à l'air, d'une densité égale à 1,9 et dont la composition correspond assez exactement à la formule $H^2SO^4.SO^3$. Cet acide qui paraît être une combinaison définie (acide anhydrosulfurique ou parasulfurique) porte le nom d'acide sulfurique fumant ou de Nordhausen. On s'en sert généralement pour dissoudre l'indigo; il se solidifie à 0°, et forme des cristaux incolores et transparents. Chauffé lentement, il se dédouble en anhydride qui distille facilement, et en acide sulfurique qui reste dans la cornue.

Il existe quelques sels, connus sous le nom d'anhydrosulfates, qui sont constitués suivant le même type, et qui présentent quelques particularités assez remarquables; ils sont exprimés par la formule générale $M^2SO^4SO^3$ ou $M^2S^2O^7$.

[Nous avons déjà appelé l'attention sur les anhydrosels, à l'occasion de l'acide iodique (*voy.* Remarque, § 92); on peut représenter la formation de l'acide anhydrosulfurique et de ses sels par les équations suivantes, qui sont tout à fait analogues à celles que nous aurons l'occasion de signaler en parlant des acides phosphoriques :

$$2\left\{\begin{matrix}(SO^2)''\\H^2\end{matrix}\right\}O^2 - H^2O = \begin{matrix}2\,(SO^2)''\\H^2\end{matrix}\Big\}O^3$$

Acide sulfurique. Acide anhydrosulfurique.

$$2\left[\begin{matrix}(SO^2)''\\HNa\end{matrix}\right\}O^2 - H^2O = \begin{matrix}2(SO^2)''\\Na^2\end{matrix}\Big\}O^2$$

Sulfate acide de sodium. Anhydrosulfate de sodium.

γ. Par l'oxydation directe de l'acide sulfureux. Il se forme par le passage de l'acide sulfureux humide, mélangé d'air, à travers un tube renfermant de la mousse de platine et chauffé au rouge sombre. Nous avons vu également que l'acide sulfureux se transforme peu à peu en acide sulfurique au contact de l'air, et que cette transformation s'effectue très-facilement par les agents oxydants, chlore, hypochlorites, etc.

[D'après M. Geitner, si l'on chauffe à 200°, dans un tube scellé, une solution aqueuse d'acide sulfureux, celui-ci se décompose en soufre, eau et acide sulfurique : $3H^2SO^3 = 2H^2SO^4 + H^2O + S$. L'acide sulfureux agit donc ici lui-même comme agent oxydant vis-à-vis d'une autre portion.]

Les quantités énormes d'acide sulfurique que consomme l'industrie

Digitized by Google

(l'Angleterre en produit annuellement plus de 100,000 tonnes ou 1,000,000 quintaux métriques) sont obtenues en oxydant par un mélange d'air, de vapeur d'eau et de certains oxydes d'azote, l'acide sulfureux produit par la combustion du soufre ou par le grillage des pyrites ; quelquefois cet acide sulfureux est produit par la combustion d'hydrogène sulfuré, produit accessoirement dans d'autre opérations industrielles. Le bioxyde d'azote, ou oxyde azotique AzO, qui joue un si grand rôle dans la fabrication de l'acide sulfurique, est un gaz permanent, incolore, insoluble dans l'eau. En présence de l'air, il absorbe instantanément l'oxygène pour produire du peroxyde d'azote (acide hypoazotique) qui forme des vapeurs d'un rouge orange foncé, absorbables par l'eau. L'anhydride sulfureux s'unit directement avec ce peroxyde d'azote en formant un composé cristallin (*) qui, en présence de l'eau, se décompose immédiatement en acide sulfurique et gaz oxyde azotique La production de ces cristaux n'est pas une phase nécessaire dans l'opération, même elle n'a jamais lieu dans le mode de fabrication actuellement employé et dans lequel on fait arriver de grandes quantités de vapeur d'eau dans les chambres où se font les réactions :

$$AzO^2 + SO^2 + H^2O = AzO + H^2SO^4.$$

L'oxyde d'azote mis ainsi en liberté absorbe de nouveau l'oxygène de l'air pour former du peroxyde d'azote qui, à son tour, peut oxyder une nouvelle quantité d'acide sulfureux humide, pour repasser de nouveau à l'état d'oxyde azotique, et cette série de phénomènes se renouvelle pour ainsi dire indéfiniment. Théoriquement, une petite quantité de bioxyde d'azote devrait suffire pour transformer des quantités énormes d'acide sulfureux humide en acide sulfurique.

La nature des transformations qui se produisent par l'action réciproque de l'oxyde azotique, de l'anhydride sulfureux, de l'oxygène et de l'eau a fait l'objet de recherches minutieuses de la part de plusieurs chimistes, notamment de MM. de la Provostaye et Desains, mais sans qu'on soit arrivé à des résultats positifs et certains. La succession des réactions que nous avons indiquée plus haut, doit être considérée

(*) On n'est pas d'accord sur la composition de ce corps, désigné sous le nom de *cristaux des chambres de plomb*. M. Weber les regarde comme identiques avec ceux que l'on obtient en faisant arriver de l'acide sulfureux dans de l'acide azotique concentré et refroidi, et encore dans d'autres circonstances. Il leur assigne la formule $\left.\begin{matrix}(SO^2)'' \\ H \\ (AzO)'\end{matrix}\right\} O^2$, qui réprésente de l'acide sulfurique dans lequel un atome d'hydrogène est remplacé par le radical monoatomique $(AzO)'$.

Digitized by Google

comme un aperçu général et non comme un exposé bien fidèle des réactions qui se produisent réellement dans cette fabrication.

Dans la fabrication en grand de l'acide sulfurique, on brûle lentement du soufre sur une plaque de tôle formant la sole d'un espèce de fourneau. La quantité d'air nécessaire à la combustion du soufre est réglée à l'aide d'une petite plaque de fer qui sert de porte au fourneau, de telle façon que le soufre une fois allumé continue à brûler de manière que la production de l'anhydride sulfureux soit aussi uniforme que possible. Sur la plaque de tôle où brûle le soufre, est disposé en même temps un pot de fer renfermant un mélange d'azotate de sodium et d'acide sulfurique, destiné à fournir pendant un certain temps des vapeurs d'acide azotique. Les vapeurs sulfureuses et nitriques, provenant d'un ou de plusieurs fournaux, sont amenées par des conduits dans de grandes chambres de plomb, d'une capacité de 50,000 à 100,000 pieds cubes ou plus (1,500 à 3,000 mètres cubes environ). C'est dans l'intérieur de cette chambre, dans laquelle arrivent continuellement, par plusieurs orifices, des jets de vapeur d'eau, que s'accomplissent principalement les réactions. L'acide azotique est réduit rapidement à l'état d'oxyde azotique, après quoi commence la succession de phases dont il a été question plus haut. L'acide sulfurique étendu qui se forme, se réunit dans le bas de la chambre, d'où il s'écoule dans des chaudières de plomb pour être concentré par évaporation. Les vapeurs qui s'échappent de cette grande chambre sont généralement dirigées dans une ou deux chambres supplémentaires, plus petites, dans lesquelles arrive également de la vapeur d'eau; il s'y produit une nouvelle condensation et un acide sulfurique encore plus faible que le précédent, que l'on rend plus concentré en le faisant refluer dans la première chambre. Les vapeurs qui s'échappent des chambres supplémentaires sont dirigées, dans quelques fabriques, à travers une colonne de coke sur laquelle on laisse tomber continuellement un filet d'eau : on condense ainsi les dernières portions des produits condensables, et on obtient un acide encore plus étendu qu'on amène dans la dernière chambre additionnelle à l'aide d'une pompe. Dans quelques manufactures, cette dernière opération est modifiée par le procédé de Gay-Lussac, qui consiste à arroser le coke, non avec de l'eau, mais avec de l'acide sulfurique concentré qui dissout complétement les dernières traces d'oxyde d'azote; cet acide sulfurique est alors amené par une pompe sur une seconde colonne de coke que traverse du gaz sulfureux provenant de la combution du soufre, et où il est ainsi privé de son oxyde azotique. Suivant la théorie, il ne devrait finalement se perdre dans l'atmosphère que l'azote de l'air

Digitized by Google

qui a servi à la combustion du soufre et qui a traversé les chambres; mais, dans la pratique, il échappe toujours à la condensation une certaine quantité d'acide sulfureux et de bioxyde d'azote (*); néanmoins, la quantité d'acide sulfurique que l'on obtient se rapproche en général beaucoup de celle qu'indique la théorie.

L'acide sulfurique retiré de la grande chambre de plomb, a, en général, une densité égale à 1,55 environ. On l'amène à une densité de 1,7 par l'évaporation dans une série de chaudières plates en plomb. Cet acide est généralement fortement coloré en brun par la présence de matières organiques; il porte dans le commerce le nom d'acide sulfurique brun. Pour l'amener à une plus grande concentration, il faut le soumettre à la distillation dans des cornues de verre ou de platine. Effectuée dans des cornues de verre, cette opération est intermittente. On chauffe au bain de sable une série de grandes cornues de verre renfermant l'acide sulfurique, jusqu'à ce que celui-ci ait atteint le degré de concentration voulu. Pendant cette opération, il distille de l'acide sulfurique étendu, souillé d'acide sulfureux, résultant de l'action des matières organiques sur l'acide sulfurique; on le reporte dans les chambres. On arrête ensuite l'opération et on siphone l'acide dans des touries pour le remplacer par de l'acide sulfurique brun. Avec des appareils de platine, au contraire, l'opération est continue. On introduit l'acide brut par le haut de la cornue, et lorsqu'il est concentré, on le soutire par le bas; pendant la concentration, il distille de l'acide étendu, renfermant de l'acide sulfureux, que l'on amène de nouveau dans la chambre de plomb.

L'acide sulfurique du commerce, connu sous le nom d'huile de vitriol, est incolore; sa densité s'éloigne fort peu de 1,842. Le procédé de fabrication dont nous avons donné une description sommaire, est en principe le même que celui que Roebuck a introduit dans l'industrie en 1720; aussi lui donne-t-on le nom de procédé anglais et désigne-t-on l'acide qui en résulte sous le nom d'acide sulfurique anglais. Cet acide renferme toujours du plomb, et il n'est pas rare qu'il contienne d'autres impuretés, principalement de l'arsenic et de l'acide azoteux ou azotique. Lorsqu'on l'étend d'eau, il s'y produit un précipité blanc de sulfate de plomb qui devient noir par l'action de l'hydrogène sulfuré. On peut y reconnaître la présence de l'arsenic par les méthodes de

(*) Suivant les dernières recherches de M. R. Weber, il faut joindre aux causes de déperdition des produits azotés, la formation de gaz protoxyde d'azote qui se produit, dans certaines circonstances, par l'action réductrice de l'anhydride sulfureux; ce protoxyde d'azote ne peut plus rentrer dans la série des réactions et doit se perdre.

Digitized by Google

Reinsch ou de Marsh, ou bien encore en neutralisant l'acide par du carbonate de potassium, filtrant le sulfate de potassium formé et traitant le liquide filtré, préalablement acidulé, par de l'hydrogène sulfuré, qui donnera un précipité jaune si l'acide est arsenical. Pour reconnaître la présence des acides azoteux ou azotique, on ajoute à l'acide une solution étendue de sulfate ferreux, de manière à ce qu'elle surnage; à la surface de séparation des deux liquides, il se produit, si l'acide est impur, une coloration brune violacée. On peut aussi ajouter à l'acide sulfurique concentré quelques gouttes de sulfate d'indigo, la présence de très-petites quantités d'acide azoteux ou azotique en opérera la décoloration. En ajoutant du sulfure de baryum à de l'acide sulfurique arsenical, on y produit un précipité de sulfate de baryum mélangé de sulfure d'arsenic dont on peut se débarrasser par décantation, après l'éclaircissement de la liqueur.

L'acide sulfurique arsenical peut aussi être purifié en le chauffant dans le voisinage de son point d'ébullition, pendant qu'on y fait passer du gaz acide chlorhydrique; l'arsenic se dégage alors à l'état de chlorure d'arsenic volatil; en même temps les acides azoteux et azotique sont presque entièrement expulsés. On peut encore se débarrasser de ces deux derniers acides à l'état d'eau et d'azote, en chauffant l'acide sulfurique avec un peu de sulfate d'ammonium. On obtient facilement l'acide sulfurique tout à fait pur en le soumettant à la distillation, après l'avoir privé d'arsenic et d'acide azotique. Cette distillation doit se faire dans de grandes cornues chauffées latéralement, et non par le bas, afin d'éviter les soubresauts violents qui se produiraient, et qui proviennent en partie du dépôt de sulfate de plomb qui se fait peu à peu sur le fond de la cornue. La chaleur latente de vapeur de l'acide sulfurique est très-faible, de sorte que l'ébullition est toujours accompagnée de soubresauts. On a reconnu pourtant que cet effet se trouve fortement atténué par la présence de fragments de platine dans la cornue : ces fragments régularisent l'ébullition.

163. L'huile de vitriol pure, ou acide sulfurique normal H^2SO^4, est un liquide dense, oléagineux, incolore et inodore, d'une densité égale à 1,842. Il bout à 327° et se congèle à — 35°.

[D'après les recherches de M. Marignac, l'acide sulfurique purifié par plusieurs congélations successives est le véritable acide sulfurique H^2SO^4; à chaque nouvelle congélation, si l'on a soin de décanter chaque fois la portion restée liquide, le point de solidification s'élève; les propriétés physiques de cet acide sont complétement différentes de celles de l'acide regardé comme pur et qui retient toujours de petites quantités d'eau. L'acide de M. Marignac est solide et cristallin, fusible à + 10,5;

Digitized by Google

une fois fondu, il reste liquide jusqu'à 0° pour cristalliser instantanément par l'addition d'un cristal d'acide solide ; il émet des vapeurs à 40°, commence à bouillir à 290° en donnant un peu d'anhydride sulfurique ; enfin, le thermomètre reste stationnaire à 338°. On voit qu'il suffit d'une très-petite quantité d'eau pour altérer ses propriétés physiques.]

L'acide sulfurique est très-hygroscopique. Exposé à l'air humide, son poids peut doubler dans l'espace de quelques jours ; aussi est-il fréquemment employé comme agent de dessiccation. Il enlève les éléments de l'eau à beaucoup de composés organiques et donne ainsi naissance à de nouvelles combinaisons. Ainsi l'alcool, l'acétone, l'acide formique, la glycérine, etc., en cédant les éléments de l'eau à l'acide sulfurique, produisent respectivement de l'éthylène, du méthylène, de l'oxyde de carbone, de l'acroléine, etc. Dans d'autres cas, les matières organiques qu'on met en contact avec de l'acide sulfurique sont complétement détruites ; tels sont le bois, le sucre et tous les corps qui ont une constitution analogue, qui sont charbonnés dans ces circonstances.

Cette action carbonisante de l'acide sulfurique est caractéristique. L'acide étendu détruit les tissus organiques, mais lentement et sans les charbonner ; mais si on les humecte d'acide étendu et qu'on les chauffe, l'acide se concentrant peu à peu les charbonnera. L'acide sulfurique et l'eau produisent, par leur mélange, une élévation considérable de température. Si l'on mélange 4 parties d'acide concentré avec 1 partie d'eau à 0°, la température s'élève presque instantanément à 100°, et le mélange une fois refroidi occupe un volume beaucoup moins considérable que la somme des volumes des deux liquides ; il y a eu contraction.

[Si l'on mélange de l'acide et de la glace dans les mêmes proportions, non-seulement la glace fond immédiatement, mais on remarque encore une élévation notable de température. Mais si l'on mélange 4 parties de glace et 1 d'acide, la température du mélange s'abaissera, parce que la chaleur absorbée par la glace pour fondre est supérieure à celle qui se dégage par la combinaison de l'eau avec l'acide.]

L'acide sulfurique se transforme en acide sulfhydrique lorsque l'on fait passer ses vapeurs, mélangées d'un excès d'hydrogène, à travers un tube chauffé au rouge. Le phosphore s'enflamme dans la vapeur d'acide sulfurique, en mettant du soufre en liberté.

En chauffant l'acide sulfurique concentré, non-seulement avec le zinc, le fer, le cuivre, le mercure, l'argent et les autres métaux, sauf l'or et le platine, mais encore avec du charbon ou avec du soufre, il produit de l'acide sulfureux. Tous les métaux appartenant au groupe du zinc et

Digitized by Google

du fer, à l'exception du cuivre, décomposent facilement l'acide sulfurique étendu en mettant de l'hydrogène en liberté et en formant des sulfates. L'acide sulfurique, à la température ordinaire ou à chaud, décompose presque tous les sels autres que les sulfates, en en mettant l'acide en liberté et en donnant les sulfates correspondants. En agissant sur certains composés métalliques suroxygénés, peroxydes de manganèse, de plomb, de baryum, acides manganique, chromique, ferrique et leurs sels, l'acide sulfurique en déplace de l'oxygène, pour produire des sulfates métalliques correspondants.

L'acide, aussi bien que l'anhydride sulfurique, absorbent le bioxyde d'azote pour donner le produit cristallin cité plus haut, qui se dissout sans décomposition dans un excès d'acide. Les vapeurs d'acide sulfurique sont décomposées au rouge en eau, anhydride sulfureux et oxygène.

L'acide sulfurique réagit sur beaucoup de composés hydrogénés, alcalins, neutres ou acides, en produisant de nouvelles combinaisons résultant de l'élimination des éléments de l'eau. Ces réactions peuvent s'exprimer par les équations générales suivantes :

1°. $$H^2SO^4 + 2A - 2H^2O = X.$$

La sulfamide, la sulfanilide, les sulfates d'éthyle et de phényle, la sulfobenzide et la sulfonaphtalide, par exemple, se forment en vertu de cette équation par l'action de l'acide sulfurique sur l'ammoniaque, l'aniline, l'alcool, l'alcool phénique, la benzine et la naphtaline ; tous ces produits ont les propriétés de corps neutres.

2°. $$H^2SO^4 + A - H^2O = Y.$$

Parmi les dérivés formés suivant cette équation se trouvent, par exemple, les acides sulfamique, salfanilique, sulféthylique, (sulfovinique,) sulfophénylique, sulfobenzidique, sulfonaphtalique, résultant de l'action de l'acide sulfurique sur les mêmes corps que ci-dessus. Ils ont les caractères d'acides monobasiques. L'acide sulfurique agit encore, conformément à cette équation sur l'acide benzoïque et sur d'autres acides monobasiques ; mais les produits dérivés, tels que l'acide sulfobenzoïque, possèdent alors les caractères d'acides bibasiques. Comme règle générale applicable à ce genre de réaction, on peut dire que la basicité du produit dérivé est égale à la somme des basicités exprimées par les corps réagissants, diminuée d'autant d'unités de basicité qu'il y a eu de molécules d'eau éliminées.

3°. $$2H^2SO^4 + A - 2H^2O = Z.$$

Digitized by Google

Comme exemples de ces réactions, nous mentionnerons les acides disulfométhylique ou méthionique, disulféthylique ou éthionique, disulfanilique, disulfobenzidique et disulfonaphtalique. En vertu de la règle énoncée plus haut, tous ces dérivés présentent les caractères d'acides bibasiques. On emploie souvent, pour produire ces réactions, l'acide sulfurique de Nordhausen ou même l'anhydride sulfurique.

Il existe deux hydrates bien définis d'acide sulfurique, si ce n'est plus : ce sont le monohydrate $H^2SO^4.H^2O$ et le dihydrate $H^2SO^4.2H^2O$. Cette première combinaison a pour densité 1,78, elle se solidifie à 8 ou 9° en prismes hexagonaux volumineux et incolores ; c'est pourquoi ce corps a été désigné sous le nom d'acide sulfurique glacial ; il bout à 205°-210° en émettant des vapeurs d'un acide plus aqueux ; on l'obtient en maintenant à la température de 205° de l'acide sulfurique étendu jusqu'à ce qu'il ne perde plus d'eau. Le second hydrate s'obtient en mélangeant une molécule d'acide concentré avec deux molécules d'eau ; cette proportion correspond au maximum de contraction qui résulte du mélange de l'eau et de l'acide sulfurique, et qui est environ de 8 pour 100. La densité du dihydrate est égale à 1,62 ; il bout à 193°, température à laquelle il ne donne que de l'eau à la distillation, jusqu'à ce que le thermomètre se soit élevé à 205°. On l'obtient en maintenant à 100° de l'acide sulfurique étendu, aussi longtemps qu'il émet de la vapeur d'eau. Ces deux hydrates dissolvent la neige en produisant un abaissement notable de température.

La fabrication de presque tous les produits chimiques industriels nécessite l'emploi de l'acide sulfurique. L'acide acétique, l'acide azotique, l'acide chlorhydrique, et par conséquent aussi le chlore et les chlorures décolorants sont obtenus par son intermédiaire. La première opération à laquelle on a recours pour la préparation de la soude du commerce, ou carbonate de sodium, est la transformation du chlorure de sodium en sulfate, à l'aide de l'acide sulfurique. Le bleu de Saxe, cette matière colorante si importante, s'obtient en dissolvant l'indigo dans l'acide sulfurique. Le superphosphate de chaux et les engrais artificiels, en général, dont l'Angleterre consomme annuellement plusieurs milliers de tonnes, s'obtiennent en traitant par l'acide sulfurique les cendres d'os, les coprolithes, les matières animales, etc. Il sert à la fabrication du sulfate d'ammonium, du sel ammoniac, de l'éther, du phosphore, du sublimé corrosif et de la plupart des sulfates, tels que les sulfates de magnésium, de sodium (sel de Glauber), du sulfate de zinc (vitriol blanc), du sulfate de cuivre (vitriol bleu), et quelquefois du sulfate ferreux (vitriol vert). On l'emploie encore en grande quantité dans l'affinage de l'or et dans l'attaque des alliages d'argent.

Digitized by Google

164. Sulfates. — Symboles, $HMSO^4$, *sulfates acides ;* M^2SO^4 ou $M''SO^4$, *sulfates neutres ou normaux ;* $MXSO^4$, *sels mixtes.* — Ces sulfates forment une classe très-nombreuse et très-importante de sels.

α. On trouvera ci-dessous une liste des principaux sulfates cristallisés dérivés de 1 molécule d'acide sulfurique. On voit que la quantité d'eau de cristallisation contenue dans ces différents sulfates est très-variable et qu'un même sulfate peut quelquefois cristalliser avec des quantités diverses de molécules d'eau de cristallisation. En général, pour ces derniers, le sel le plus riche en eau de cristallisation est celui qui se dépose de sa solution à la température la plus basse :

K^2SO^4 (Sel polychreste),
Na^2SO^4 (Thenardite),
Tl^2SO^4
$(AzH^4)SO^4$
$Ca''SO^4$ (Anhydrite),
$Sr''SO^4$ (Célestine),
$BaSO^4$ (Barytine),
Cu'^2SO^4
Cu'',SO^4
Hg^2SO^4
$Hg''SO^4$
$Pb''SO^4$ (Anglésite).
Ag^2SO^4
$Sn''SO^4$
$KHSO^4$ (Sal enixum).
$NaHSO^4$
$(AzH^4)HSO^4$

$Li^2SO^4.H^2O$
$(AzH^4)^2SO^4.H^2O$
$Cd''SO^4.H^2O$

$Ca''SO^4.2H^2O$ (Sélénite).
$Di''SO^4.2H^2O$
$Fe''SO^4.2H^2O$
$USO^4.2H^2O$

$CeSO^4.3H^2O$
$2(CeSO^4).3H^2O$
$LaSO^4.3H^2O$

$DiSO^4.3H^2O$ (?)
$CdSO^4.3H^2O$ (?)
$ZnSO^4.3H^2O$ (Mitscherlich).
$CoSO^4.3H^2O$
$NiSO^4.3H^2O$
$LiNaSO^4.3H^2O$

$GlSO^4.4H^2O$
$CdSO^4.4H^2O$
$FeSO^4.4H^2O$ (Mitscherlich).
$MnSO^4.4H^2O$
$USO^4.4H^2O$
$Na(AzH^4)SO^4.4H^2O$

$MnSO^4.5H^2O$
$CuSO^4.5H^2O$ (Vitriol bleu).

$NaSO^4.7H^2O$
$MgSO^4.7H^2O$ (Sel d'Epsom).
$ZnSO^4.7H^2O$ (Vitriol blanc).
$MnSO^4.7H^2O$
$CrSO^4.7H^2O$
$FeSO^4.7H^2O$ (Vitriol vert)
$CoSO^4.7H^2O$
$NiSO^4.7H^2O$

$NaSO^4.10H^2O$ (Sel de Glauber).

$MgSO^4.12H^2O$

Les sulfates alcalins forment des sels doubles à 6 molécules d'eau de cristallisation avec les sulfates de magnésium, de zinc, de cadmium, de chrome, de ferrosum, de manganosum, de nickel et de cobalt. Ces sels dérivent de deux molécules d'acide sulfurique ; ce sont des *disul-*

Digitized by Google

fates ; ils sont souvent désignés sous le nom de sels doubles de la série magnésienne.

$Na^2Mg''(SO^4)^2.6H^2O$	$K^2Zn''(SO^4)^2.6H^2O$
$K^2Mg(SO^4)^2.6H^2O$	$K^2Cu''(SO^4)^2.6H^2O$
$Tl^2Mg(SO^4)^2.6H^2O$	$Tl^2Ni''(SO^4)^2.6H^2O$
$(AzH^4)^2Mg(SO^4)^2.6H^2O$	etc., etc·

On connaît encore d'autres sulfates doubles résultant de l'union de monosulfates ; par exemple :

$Na^2Ca''(SO^4)^2$. (Glaubérite).	$K^2Gl''(SO^4)^2.6H^2O$
$K^2Cu''(SO^4)^2$. H^2O	$Na^2Zn''(SO^4)^2.8H^2O$

Les subdivisions suivantes comprennent des sulfates isomorphes entre eux : les sulfates anhydres de potassium, de thallium et d'ammonium ; les sulfates anhydres de sodium et d'argent ; les sulfates anhydres de calcium, de strontium, de baryum et de plomb ; les sulfates, à 5 molécules d'eau, de manganèse et de cuivre : ceux, à 3 molécules d'eau, de zinc, de cobalt, de nickel ; les sulfates doubles, à 6 molécules d'eau, de potassium, sodium, thallium et ammonium et de magnésium, zinc, cadmium, fer, manganèse, cobalt, nickel et cuivre ; enfin, les sulfates, à 7 molécules d'eau, de magnésium, de zinc, de fer, de manganèse, de chrome, de cobalt et de nickel. En outre, les sulfates doubles de la série magnésienne, à 6 molécules d'eau, sont isomorphes avec le sulfate de magnésium à 7 molécules d'eau. Les sulfates simples des groupes magnésien et ferreux, cristallisant avec 5 ou avec 7 molécules d'eau en retiennent une molécule avec une grande ténacité. Ainsi, le sulfate de magnésium $MgSO^4.7H^2O$ perd à une température peu supérieure à 100°, six de ses molécules d'eau, tandis que la septième est retenue encore à 200°, et même au-dessus. M. Graham envisage comme eau de constitution celle qui est ainsi retenue par cette classe de sulfates. La grande affinité de cette dernière molécule d'eau semble indiquer une tendance latente de l'acide sulfurique, à être tétrabasique, Ces sels monohydratés dérivent évidemment de l'acide sulfurique cristallisable $H^2SO^4.H^2O$.

Les protosulfates (ceux qui dérivent de H^2SO^4) sont en général aisément solubles dans l'eau ; le sulfate de strontium est très-peu soluble, et les sulfates de baryum et de plomb sont tout à fait insolubles ; les sulfates de calcium et d'argent sont peu solubles ; on pourrait presqu'en dire autant des sulfates de potassium et de thallium ; le sulfate neutre de mercure est insoluble dans l'eau, mais il se décompose en sulfate acide soluble et en sulfate basique insoluble.

Digitized by Google

Les solutions des sulfates neutres de lithium, sodium, potassium, ammonium, calcium, magnésium, manganèse et argent sont neutres aux papiers réactifs; mais les solutions des autres sulfates neutres ont une réaction sensiblement acide.

Les sulfates anhydres de lithium, sodium, potassium, baryum, strontium, calcium et plomb ne sont pas modifiés par la calcination; les autres le sont plus ou moins et laissent un résidu formé entièrement ou partiellement d'oxyde métallique, à l'exception des sulfates de mercure et d'argent qui laissent pour résidu le mercure ou l'argent à l'état métallique. Les sulfates de magnésium et de zinc exigent une température très-élevée pour être décomposés.

Les solutions étendues des sulfates alcalins et alcalino-terreux, notamment la solution de sulfate de calcium, sont décomposées lentement au contact des matières organiques, en produisant un sulfure ou un sulfhydrate. Tous les sulfates sont décomposés lorsqu'on les calcine avec du charbon; ceux de lithium, sodium, potassium, thallium, calcium, strontium, baryum et plomb sont transformés en sulfures; ceux d'argent et de mercure donnent le métal à l'état de liberté; les autres laissent un résidu d'oxyde ou d'oxysulfure. La plupart des sulfates neutres sont inattaquables par les acides chlorhydrique ou azotique; mais les sulfates alcalins échangent un atome de métal contre de l'hydrogène, et se transforment ainsi en sulfates acides. L'acide chlorhydrique transforme en chlorures les sulfates d'argent et de plomb; pour ce dernier, il faut opérer à l'ébullition pour le transformer entièrement. Les anhydrides phosphorique, borique et silicique, calcinés avec les sulfates, les décomposent tous plus ou moins complétement, en mettant en liberté de l'anhydride sulfurique, ou, plus souvent, de l'anhydride sulfureux et de l'oxygène.

Il existe un grand nombre de sulfates basiques de métaux diatomiques; on peut les envisager comme des sels normaux dans lesquels de l'eau de cristallisation est remplacée par de l'oxyde métallique, ou comme de l'acide sulfurique hydraté dans lequel, non-seulement l'hydrogène de l'acide, mais aussi celui de l'eau d'hydratation, est remplacé par un métal. C'est ainsi que l'on connaît un sulfate basique de zinc $Zn''SO^4.Zn''O$ correspondant à l'hydrate sulfurique cristallisable $H^2SO^4.H^2O$, ou au sulfate de zinc monohydraté $Zn''SO^4.H^2O$; il existe un sulfate trimercurique $Hg''SO^4 2Hg''O$ correspondant au deuxième hydrate sulfurique $H^2SO^4.2H^2O$, et un sulfate tricuivrique $Cu''SO^4.2Cu''O.3H^2O$ correspondent au sulfate normal cristallisé $CuSO^4.5H^2O$. On peut encore obtenir des sulfates plus basiques. La plupart de ces sulfates basiques sont insolubles dans l'eau; le petit nombre d'entre eux qui sont solu-

Digitized by Google

bles sont décomposés par une grande quantité d'eau en sulfates neutres et oxydes ou hydrates métalliques.

β. Les disulfates, c'est-à-dire ceux dérivant de deux molécules d'acide sulfurique $H^4(SO^4)^2$, comprennent, outre les sulfates doubles mentionnés plus haut, quelques sulfates de métaux tétratomiques, tels que les sulfates de platine $Pt^{IV}(SO^4)^2$, de stannicum, de tantale, etc. Ces sulfates sont peu nombreux et peu importants.

γ. Le sulfates simples des métaux tri- et hexaéquivalents dérivent d'une triple molécule d'acide sulfurique $H^6(SO^4)^3$. La complication relative que l'on observe dans la constitution des sels à métal triatomique, provient de ce que le caractère triéquivalent de ces métaux s'adapte difficilement au caractère biéquivalent de l'acide sulfurique. Ainsi l'atome Bi‴, par exemple, représente la plus petite quantité de bismuth pouvant entrer dans une combinaison ; mais cette plus petite quantité remplace 3 atomes d'hydrogène, il faut donc pour que cet atome de bismuth puisse exercer son affinité, une molécule et demie d'acide sulfurique, soit pour 2 atomes de bismuth, 3 molécules d'acide sulfurique, en sorte que la molécule de sulfate normal de bismuth renferme 2 atomes de bismuth remplaçant les 6 atomes d'hydrogène dans trois molécules d'acide sulfurique, c'est-à-dire $Bi'''^2(SO^4)^3$. De même l'atome ferricum Ffe^{VI} ou aluminicum All^{VI} ou $(Al^2)^{VI}$ étant hexatomique et indivisible, exige 3 molécules d'acide sulfurique pour pouvoir se substituer à 6 atomes d'hydrogène. Les principaux sulfates normaux à éléments triatomiques et hexatomiques sont les suivants :

Bi'''^2	$(SO^4)^3$
Sb'''^2	$(SO^4)^3$
Mmn^{VI}	$(SO^4)^3$ ou $(Mn^2)^{VI}(SO^4)^3$
Ccr^{VI}	$(SO^4)^3$ ou $(Cr^2)^{VI}(SO^4)^3$
Ffe^{VI}	$(SO^4)^3$. $9H^2O$ ou $(Fe^2)^{VI}(SO^4)^3$. $9H^2O$. (Coquimbite.)
Ccr^{VI}	$(SO^4)^3$. $15H^2O$
All^{VI}	$(SO^4)^3$. $18H^2O$ ou $(Al^2)^{VI}(SO^4)^3$. $18H^2O$. (Alun de plume.)

Ces sels sont solubles dans l'eau et ont une réaction très-acide. La chaleur les décompose en oxydes métalliques et anhydride ou acide sulfurique. On connaît, indépendamment de ces sulfates normaux, un grand nombre de sulfates hexatomiques basiques insolubles. La liste suivante indique la composition des sulfates ferriques basiques bien définis, les mieux connus :

Coquimbite fibreuse.	$2Ffe(SO^4)^3$. $Ffe0^3$. xH^2O
Fibro-ferrite.	$Ffe(SO^4)^3$. $Ffe0^3.18H^2O$
Sulfate tribasique.	$Ffe(SO^4)^3.2Ffe0^3$. $3H^2O$
Sulfate hexabasique.	$Ffe(SO^4)^3.5Ffe0^3$. $6H^2O$
Sulfate neuf fois basique.	$Ffe(SO^4)^3.8Ffe0^3.12H^2O$

Digitized by Google

Les deux principaux sulfates basiques d'aluminicum ont pour composition $All(SO^4)^3.All O^3.xH^2O$, correspondant à la fibro-ferrite et $All(SO^4)^3.2All O^3.9H^2O$; cette dernière composition est celle du minéral connu sous le nom d'aluminite.

Il est d'autres sulfates basiques à élément hexatomique ou triatomique dont la constitution est différente. Le sulfate uranique dit basique, paraît être le protosulfate d'uranyle $(UO)^2SO^4$ dérivé d'un seule molécule d'acide sulfurique dans laquelle l'hydrogène est remplacé par son équivalent monoatomique, le radical uranyle ; il cristallise en aiguilles jaunes, solubles dans l'eau, et forme avec le sulfate de potassium un sel double cristallisable $K(UO)SO^4.H^2O$. On a également décrit des combinaisons semblables de ferryle et d'aluminyle, mais elles sont très-instables. La solution, par exemple, de sulfate de ferryle se transforme rapidement en sulfate ferrique basique :

$$3[(FeO)^2SO^4] + 3H^2O = Fle(SO^4)^3.2FfeO^3.3H^2O.$$

δ. Les plus importants parmi les tétrasulfates, c'est-à-dire les sulfates dérivés d'une quadruple molécule d'acide sulfurique, $H^8(SO^4)^4$ sont les sulfates doubles renfermant un élément hexatomique, principalement les sels connus sous le nom d'*aluns*. Il faut 4 molécules d'acide sulfurique, renfermant 8 atomes d'oxygène pour produire ces aluns ; 6 de ces 8 atomes d'hydrogène y sont remplacés par 1 atome d'un métal hexaéquivalent, tandis que les deux autres atomes sont remplacés par des atomes monoéquivalents d'un métal alcalin. L'alun potassique ordinaire, par exemple, dérive de 4 molécules d'acide sulfurique $H^8(SO^4)^4$ et a pour formule $All^{VI}K^2(SO^4)^4$ ou $(Al^2)^{VI}K^2(SO^4)^4$ (*). Ce sel cristallise avec 24 molécules d'eau, en octaèdres réguliers simples, ou plus ordinairement plus ou moins modifiés. Les aluns à base de sodium, de lithium, de césium, de rubidium et de thallium, sont isomorphes avec l'alun potassique et ont une composition analogue exprimée par les formules :

$All^{VI}Li^2(SO^4)^4.24H^2O$
$All\ Na^2(SO^4)^4.24H^2O$
$All\ Tl^2(SO^4)^4.24H^2O$
$All\ Cs^2(SO^4)^4.24H^2O$
$All\ Rb^2(SO^4)^4.24H^2O$

Dans tous ces aluns, on peut remplacer l'atome double aluminium All ou (Al^2) par l'atome double Ffe^{VI}, Ccr^{VI}, Mmn^{VI}, ferricum,

(*) Si l'on prend le poids atomique de l'aluminium = 13.75 au lieu de 27.5, la formule de l'alun devient $(Al^2)'''K'(SO^4)^2 + 12H^2O$; malgré la plus grande simplicité de cette formule, et à cause des raisons qui nous ont fait admettre l'hexatomicité du ferricum et de l'aluminicum (voy. § 42 δ), nous conserverons la formule ci-dessus.

Digitized by Google

chromicum, manganicum, sans que la constitution du cristal en soit altérée, soit sous le rapport de la forme, soit sous celui de l'eau de cristallisation. Ces sels doubles octaédriques à éléments hexatomiques et monoatomiques constituent, avec les 24 molécules d'eau de cristallisation, la classe de sels connus sous le nom d'aluns. On ne sait s'il existe un alun sodico-ferrique, sodico-manganique, mais on connaît les aluns ferrico-potassique, manganico-potassique, ferrico-thalleux, ferrico-ammonique, chromico-ammonique, etc., etc

Indépendamment de ces aluns proprement dits, on connaît encore quelques pseudo-aluns, dérivant également de 4 molécules d'acide sulfurique, mais différant des aluns ordinaires, soit par la forme, soit par la quantité d'eau de cristallisation. Quelques-uns de ces pseudo-aluns, en outre, renferment 1 atome d'un métal diatomique au lieu de 2 atomes d'un métal monoatomique. C'est ainsi que l'on connaît les pseudo-aluns suivants :

Mmnk^2		$(SO^4)^4$
Ffe	Fe''	$(SO^4)^4$
Ttl	Tl^2	$(SO^4)^4$ (?)
Ccr	K^2	$(SO^4)^4.12H^2O$
All	Mn''	$(SO^4)^4.24H^2O$
All	Fe''	$(SO^4)^4.24H^2O$

Les aluns proprement dits sont tous solubles dans l'eau ; leurs solutions ont une saveur astringente et une réaction acide. Soumis à l'action de la chaleur, ils commencent par perdre une partie de leur eau de cristallisation; une fois privé d'eau, le résidu devient très-difficilement soluble, Par l'action d'une température très-élevée, les aluns se transforment ensuite en sels basiques, par suite d'une élimination d'anhydride sulfurique. Les aluns amoniacaux donnent, par une forte calcination, un résidu de tritoxyde pur, tandis que les aluns à base électropositive fixe laissent pour résidu du sulfate alcalin et du tritoxyde pur. Pour chasser les dernières parties d'anhydride sulfurique, il est nécessaire de faire intervenir une température très-élevée et longtemps soutenue.

La plupart des aluns peuvent donner des sels basiques, plus ou moins bien définis ; le plus connu d'entre eux est l'alun basique naturel, connu sous le nom d'alun de roche, dont la composition est représentée par la formule :

$$All K^2(SO^4)^4.All O^3.8H^2O$$

Il correspond, par sa composition, à l'alun ammoniacal basique qui

Digitized by Google

se forme lorsque l on dissout de l'alumine gélatineuse dans une solution bouillante et concentrée de l'alun normal ammoniacal; il renferme :

$$All(AzH^4)^2(SO^4)^4.AllO^3.8H^2O.$$

165. Il existe un grand nombre de sulfates naturels cristallisés, les plus importants d'entre eux sont le sel polychreste, K^2SO^4; le sel de Glauber Na^2SO^4; le sulfate de chaux anhydre et hydraté, tous deux cristallisés, l'anhydrite $CaSO^4$ et la sélénite $CaSO^4.2H^2O$; la célestine $SrSO^4$; la barytine ou spath pesant, $BaSO^4$; la glaubérite $Na^2Ca(SO^4)^2$; le plomb sulfaté ou anglésite, $PbSO^4$; la coquimbite $Ffe(SO^4)^3.9H^2O$ et l'alun de plume (*Haarsalz*) $All(SO^4)^3.18H^2O$. Le sulfate de magnésium est contenu en abondance dans les eaux de la mer d'où on le retire cristallisé par l'évaporation. La plupart des sources naturelles renferment, en quantités variables, des sulfates de calcium, de sodium et de magnésium. On produit artificiellement les sulfates par plusieurs procédés.

α. Les sulfates de zinc et de fer sont souvent préparés par l'action de l'acide sulfurique étendu sur les métaux eux-mêmes, comme cela a lieu dans la préparation de l'hydrogène. Les sulfates de cuivre, de mercure et d'argent, s'obtiennent en traitant ces métaux par l'acide sulfurique concentré et chaud, action dans laquelle il se produit de l'anhydride sulfureux. Souvent, pour attaquer l'argent par l'acide sulfurique, on ajoute à celui-ci un peu de salpêtre; dans ce cas, au lieu d'anhydride sulfureux, ce sont des vapeurs nitreuses qui se dégagent.

β. On se procure beaucoup de sulfates par l'action de l'acide sulfurique sur les oxydes, hydrates, carbonates ou autres sels métalliques. C'est ainsi que l'on fabrique industriellement les sulfates de magnésium et d'aluminium; on dissout la magnésie brute ou l'alumine dans l'acide sulfurique. D'autres sulfates se forment dans les opérations qui ont pour résultat de mettre certains acides en liberté; le sulfate de sodium, par exemple, est le résidu de l'action de l'acide sulfurique sur le chlorure de sodium, sur l'azotate et sur l'acétate de sodium, opération dans laquelle les acides chlorhydrique, azotique et acétique sont mis en liberté. Le sulfate de calcium se forme également, comme résidu, dans la préparation des acides phosphorique, tartrique, citrique, par l'action de l'acide sulfurique sur les sels de calcium respectifs. Le sulfate d'ammonium se prépare sur une grande échelle en saturant par l'acide sulfurique la liqueur ammoniacale obtenue dans l'épuration du gaz et qui renferme principalement du carbonate et du sulfhydrate d'ammonium.

γ. Quelques sulfates se forment par oxydation des sulfures corres-

Digitized by Google

pondants ; les sulfates de zinc, de fer, de cuivre, sont préparés quelquefois par le lavage des sulfures correspondants, préalablement grillés au contact de l'air. Le sulfure de fer se convertit aussi en sulfate par la seule exposition à l'air humide. Le sulfate d'aluminium aussi, lorsqu'il forme la variété connue sous le nom d'alun de plume, résulte, par une action secondaire, de l'exposition à l'air des pyrites argileuses.

δ. Beaucoup de sulfates résultent de la décomposition d'autres sulfates. Ainsi le sulfate de cuivre est obtenu en grande quantité par l'action du cuivre métallique sur le sulfate d'argent provenant de l'affinage de l'or; de même, le sulfate ferreux s'obtient par l'action du fer métallique sur ce sulfate de cuivre. Le sulfate de potassium qui entre dans la constitution de l'alun ordinaire est préparé généralement par double décomposition entre le chlorure de potassium et le sulfate de fer. Le sulfate de sodium s'obtient comme produit accessoire dans la préparation du sel ammoniac et du sublimé corrosif par l'action du sel commun sur le sulfate d'ammonium et sur le sulfate mercurique. Ce sel se forme enfin aussi par la calcination du carbonate de sodium avec les sulfates de baryum, de strontium, de calcium et de plomb.

Les sulfates insolubles que nous avons énumérés prennent naissance lorsque l'on ajoute de l'acide sulfurique ou un sulfate soluble à la solution d'un des sels solubles correspondants. Une liqueur renfermant de l'acide sulfurique ou un sulfate soluble donne, dans la solution de chlorure ou d'azotate de baryum, un précipité blanc de sulfate de baryum insoluble dans l'acide azotique étendu et dans l'acide chlorhydrique. Lorsque l'on chauffe ce précipité, ou tout autre sulfate, avec du carbonate de sodium et du charbon, au chalumeau, on obtient une masse fondue qui noircit une lame d'argent lorsqu'on l'humecte d'eau, et qui, traitée par l'acide chlorhydrique étendu, donne de l'hydrogène sulfuré, reconnaissable à son odeur et à son action sur du papier imprégné d'un sel de plomb.

Acide thiosulfurique (acide hyposulfureux) et thiosulfates (hyposulfites).

166. **Acide thiosulfurique.** — Symbole, $H^2S^2O^3$. — Poids moléculaire, 114.

Cet acide est à peu près inconnu à l'état de liberté. Produit par l'action d'un acide énergique sur la solution d'un thiosulfate, il se décompose immédiatement en acide sulfureux et soufre; ce soufre se dépose à l'état de soufre mou. Suivant Herschell, l'acide thiosulfurique se décompose au moment même de sa formation; suivant Rose, au con-

Digitized by Google

traire, il peut, lorsqu'il est très-étendu, se conserver pendant plusieurs semaines sans altération.

167. **Thiosulfates ou hyposulfites**. — SYMBOLE, $M^2S^2O^5$. — Ces sels prennent naissance dans plusieurs réactions ; on les prépare en général par les procédés suivants :

α. En traitant la solution d'un sulfure alcalin par un courant d'acide sulfureux ou, mieux, en faisant bouillir avec du soufre la solution d'un sulfite alcalin :

$$Na^2SO^3 + S = Na^2S^2O^3.$$

β. En faisant bouillir avec du soufre la solution d'un hydrate alcalin, il se forme du thiosulfate et du pentasulfure :

$$3CaH^2O^2 + S^{12} = CaS^2O^3 + 2CaS^5 + 3H^2O.$$

Lorsqu'on expose cette solution à l'air jusqu'à ce qu'elle soit devenue tout à fait incolore, on transforme le pentasulfure en thiosulfate et soufre :

$$CaS^5 + O^3 = CaS^2O^3 + S^3.$$

γ. Lorsqu'on dissout certains métaux dans de l'acide sulfureux aqueux, notamment le zinc et le fer, on obtient un mélange de sulfite et thiosulfate :

$$Zn^2 + 3H^2SO^3 = ZnSO^3 + ZnS^2O^3 + 3H^2O.$$

Les thiosulfates alcalins et alcalino-terreux, ainsi que ceux de magnésium et de zinc sont solubles dans l'eau ; celui de baryum l'est peu ; il forme un précipité cristallin lorsqu'on mélange des solutions de chlorure de baryum et de thiosulfate de sodium. Les solutions des thiosulfates de calcium et de strontium sont décomposées par l'ébullition, avec dépôt de soufre. Le thiosulfate de sodium est un sel relativement stable, cristallisant en beaux prismes rhomboïdaux. Par la calcination, il se décompose en sulfate et pentasulfure. Suivant les déterminations de Kane, le thiosulfate de sodium, ainsi qu'un autre sel qu'on peut nommer dithiosulfate, sont isomorphes avec le sulfate de sodium, et présentent comme lui un maximum de solubilité situé à une température au-dessous de 100°. Ces trois sels renferment :

Sulfate de sodium.	$Na^2SO^4.10H^2O$
Thiosulfate de sodium.	$Na^2S^2O^3.10H^2O$
Dithiosulfate de sodium.	$Na^2S^3O^3.10H^2O$

Les thiosulfates solubles donnent avec la plupart des solutions métalliques un précipité qui, surtout en présence d'un acide, ou par une

Digitized by Google

élévation de température, se décomposent plus ou moins complétement pour produire le sulfure métallique correspondant. La réaction qu'exercent ces thiosulfates sur les oxydes métalliques est très-simple et indique, d'ailleurs très-nettement, la relation qui existe entre les thiosulfates et les sulfates ordinaires ou oxysulfates :

$$HgO + Na^2S^2O^3 = HgS + Na^2SO^4.$$

Les thiosulfates solubles dissolvent les combinaisons haloïdes de l'argent, en produisant des sels doubles, d'une saveur douceâtre toute spéciale.

$$AgCl + Na^2S^2O^3 = NaCl + NaAgS^2O^3.$$

Les thiosulfates ou hyposulfites sont fréquemment employés en photographie pour fixer les images ; c'est en général le sel de sodium qui sert dans ce cas. Le papier ou la plaque photographique, étant recouverte uniformément d'un composé d'argent, après avoir été exposé dans la chambre noire, est plongé dans un bain d'hyposulfite qui dissout le composé d'argent non influencé par la lumière, tandis qu'il transforme en sulfure d'argent inaltérable la portion qui a subi l'action des radiations solaires. MM. Fordos et Gélis ont obtenu un thiosulfate double d'or et de sodium cristallisable, $AuNa^3(S^2O^3)^2.2H^2O$, en mélangeant des solutions concentrées de chlorure d'or Au^2Cl^3 et de thiosulfate de sodium, précipitant par l'alcool, redissolvant le précipité dans l'eau, pour le séparer de nouveau par une addition d'alcool. Ce sel est employé tant pour le daguerréotype que pour la photographie ordinaire.

La dissolution des hyposulfites décolore la teinture alcoolique d'iode, en formant des tétrathionates.

L'hyposulfite de sodium a presque entièrement remplacé le sulfate acide de sodium comme *antichlore* pour enlever les dernières traces de chlore ou d'hypochlorites aux étoffes blanchies par ces agents.

Acides polythioniques et leurs sels.

ACIDES.		SELS.	
Dithionique.	$H^2S^2O^6$	Dithionate de manganèse.	MnS^2O^6
Trithionique.	$H^2S^3O^6$	Trithionate de potassium.	$K^2S^3O^6$
Tétrathionique.	$H^2S^4O^6$	Tétrathionate de baryum.	BaS^4O^6
Pentathionique.	$H^2S^5O^6$	Pentathionate de baryum.	BaS^5O^6

168. Ces acides, ainsi que leurs sels présentent un grand nombre de propriétés communes et sont tous plus ou moins instables. Les acides sont décomposés par l'ébullition : le premier, en acide sulfurique et an-

Digitized by Google

hydride sulfureux, les trois derniers en acide sulfurique, anhydride sulfureux et soufre. D'après M. Kessler, l'acide pentathionique donne d'abord de l'hydrogène sulfuré, et l'acide tétrathionique n'est décomposé par l'ébullition qu'en présence de l'acide chlorhydrique, en donnant également de petites quantités d'hydrogène sulfuré. Soumis à l'action de la chaleur, et souvent même par la seule ébullition de leurs solutions, les polythionates donnent du sulfate, de l'anhydride sulfureux et, sauf l'acide dithionique, du soufre libre :

$$BaS^4O^6 = BaSO^4 + SO^2 + S^2.$$

Les solutions des polythionates, traitées par un acide, se distinguent des solutions des thiosulfates en ce qu'elles ne donnent de l'acide sulfureux qu'à chaud, et les dithionates s'en distinguent alors particulièrement en ce qu'ils n'abandonnent pas de soufre. Les solutions acidulées des polythionates agissent plus ou moins comme réducteurs. Traités par l'acide azotique bouillant, ils se transforment en donnant un sulfate, de l'acide sulfurique, et, si l'on en excepte les dithionates, du soufre libre. Les trithionates, chauffés doucement avec une solution de potasse, sont décomposés en sulfates et thiosulfates. Les tétra- et pentathionates, dans les mêmes circonstances, donnent en même temps du sulfure de potassium. Les trithionates, tétrathionates et pentathionates donnent des précipités avec les solutions salines des métaux pesants, précipités qui se transforment plus ou moins complétement, à froid, ou par l'ébullition, en sulfures métalliques.

169. **Acide dithionique** ou **hyposulfurique**. — Symbole, $H^2S^2O^6$. — Poids moléculaire, 162. — Lorsque l'on fait passer un courant d'acide sulfureux à travers de l'eau tenant en suspension du peroxyde de manganèse bien divisé, ce gaz est énergiquement absorbé, et si l'on a soin d'empêcher que la température ne s'élève par suite de cette absorption, on obtient du dithionate de manganèse qui reste en dissolution : $MnO^2 + 2SO^2 = MnS^2O^6$. En outre, il se forme toujours un peu de sulfate de manganèse qui est même le seul produit de la réaction si l'on n'empêche pas l'élévation de température. Si à la solution de dithionate impur de manganèse on ajoute de l'hydrate de baryum, on y occasionne un précipité d'hydrate manganeux et de sulfate de baryum, tandis qu'il reste du dithionate de baryum en dissolution. Si, enfin, à cette solution on ajoute une quantité exacte d'acide sulfurique, on obtient l'acide dithionique en dissolution; par l'évaporation dans le vide, on peut amener cette solution à une concentration telle que sa densité soit égale à 1,347. Cet acide dissout le zinc avec dégagement d'hydrogène et formation de dithionate de zinc. Tous les dithionates sont solubles dans l'eau ;

Digitized by Google

par la chaleur, ils se décomposent en sulfate et anhydride sulfureux :

$$K^2S^2O^6 = K^2SO^4 + SO^2.$$

[M. Kraut a décrit des dithionates doubles de baryum et de sodium, d'argent et de sodium renfermant respectivement

$$BaNa^2(S^2O^6)^2.4H^2O \text{ et } AgNaS^2O^6.2H^2O.$$

On n'a pas jusqu'à présent pu obtenir de dithionates acides. Les dithionates secs, traités par le pentachlorure de phosphore, donnent du sulfate, de l'oxychlorure de phosphore et du chlorure de thionyle

$$PCl^5 + Na^2S^2O^6 = Na^2SO^4 + (PO)'''Cl^5 + (SO)''Cl^2.]$$

170. **Acide trithionique** ou **sulfhyposulfurique**. — Symbole, $H^2S^3O^6$. Poids moléculaire, 194. — Lorsqu'on laisse digérer pendant quelques jours, à une température modérée, une solution de sulfite acide de potassium avec du soufre, jusqu'à ce que la coloration jaune qui apparaît d'abord ait disparu, il se produit un dégagement d'acide sulfureux et la solution renferme du trithionate de potassium, en même temps qu'un peu de sulfate et de thiosulfate. Le trithionate de potassium, qui n'est que peu soluble, peut facilement être séparé par cristallisation ; il se présente en prismes quadrangulaires tronqués sur deux arêtes.

[MM. Chancel et Diacon préparent le trithionate de potassium en faisant agir le sulfite acide de potassium sur le monosulfure de potassium, saturant le mélange par de l'acide sulfureux, puis l'évaporant à une douce chaleur ; en reprenant la masse par de l'eau à 60° et ajoutant ensuite de l'alcool, le trithionate se dépose à l'état cristallisé.

Les trithionates traités par le sulfate de cuivre donnent du sulfure de cuivre et de l'acide sulfurique. Le monosulfure de potassium les transforme en thiosulfate, sans dépôt de soufre.]

Pour isoler l'acide trithionique, on peut précipiter son sel potassique par l'acide tartrique ou par l'acide perchlorique et concentrer liqueur filtrée dans le vide, au-dessus d'acide sulfurique concentré.

171. **Acide tétrathionique** ou **bisulfhyposulfurique**. — Symbole, $H^2S^4O^6$. — Poids moléculaire, 226. — Lorsque l'on ajoute de l'iode à du thiosulfate (hyposulfite) de baryum, en suspension dans une petite quantité d'eau, il se forme de l'iodure et du tétrathionate de baryum :

$$2BaS^2O^3 + I^2 = BaI^2 + BaS^4O^6 ;$$

ce dernier sel, peu soluble dans l'eau, cristallise en partie immédia-

Digitized by Google

tement et peut, par l'addition d'alcool, être séparé entièrement de l'iodure de baryum et de l'iode libre qui l'accompagnent ; on redissout ensuite le tétrathionate dans l'eau et on le fait cristalliser par évaporation spontanée à l'air. Pour isoler l'acide tétrathionique, on traite son sel barytique par une quantité équivalente d'acide sulfurique étendu, et on évapore la liqueur filtrée dans le vide sec. L'acide tétrathionique est assez stable.

[On peut préparer l'acide tétrathionique en décomposant par l'acide sulfurique étendu de l'hyposulfite de plomb additionné d'un peu de peroxyde de plomb. L'acide tétrathionique ne donne pas de sulfure de cuivre par son ébullition avec du sulfate de cuivre ; la potasse n'y détermine pas de dépôt de soufre. Le monosulfure de potassium décompose les tétrathionates en produisant de l'hyposulfite et du soufre (Chancel et Diacon).]

172. **Acide pentathionique.** — Symbole, $H^2S^5O^6$. — Poids moléculaire, 258. — On peut obtenir cet acide en faisant agir une solution aqueuse d'acide sulfurique sur le protosulfure de chlore ou, comme on l'a vu (§ 142), par l'action réciproque de l'acide sulfureux sur l'acide sulfhydrique :

$$5H^2SO^3 + 5H^2S = H^2S^5O^6 + 9H^2O + S^5.$$

A cet effet, on fait passer alternativement dans de l'eau du gaz sulfureux et de l'hydrogène sulfuré, jusqu'à ce qu'il se soit produit un dépôt notable de soufre ; on ajoute un peu de carbonate de baryum à la liqueur filtrée, pour isoler l'acide sulfurique formé en même temps, on filtre de nouveau et on évapore d'abord au bain-marie, puis dans le vide sec.

[Cet acide se forme aussi, suivant MM. Chancel et Diacon, par la décomposition du thiosulfate de baryum par l'acide sulfurique dilué.]

Les pentathionates sont très-instables, ils ont une grande tendance à se dédoubler en soufre et tétrathionates.

[Le bioxyde de plomb oxyde à l'ébullition l'acide pentathionique et le transforme en tétrathionate de plomb.

$$4H^2S^5O^6 + 5PbO^2 = 5PbS^4O^6 + 4H^2O.$$

L'hydrogène sulfuré décompose lentement l'acide pentathionique en donnant un dépôt de soufre. Le monosulfure de potassium le transforme en soufre et thiosulfate. La potasse y produit presque immédiatement un dépôt de soufre.]

On peut obtenir le pentathionate de baryum en cristaux bien définis, en neutralisant l'acide libre par l'hydrate de baryum et précipitant la liqueur par de l'alcool fort.

Digitized by Google

III. SÉLÉNIUM.

SYMBOLE, Se. — POIDS ATOMIQUE, 80. — DENSITÉ DE VAPEUR, 80. — VOLUME DE L'ATOME □.

173. Le sélénium, par ses propriétés, est très-voisin du soufre; quoique très-peu répandu, il entre néanmoins comme partie constituante dans un grand nombre de minéraux. La riolite est du sélénium libre mélangé de sulfures sélénifères et de séléniures métalliques. Le soufre des îles Lipari est également accompagné de sélénium. On le rencontre en quantités plus ou moins considérables dans des pyrites de certaines provenances, notamment dans celles de Fahlun en Suède, de Kraslitz et de Luckawitz en Bohême; il existe également dans quelques pyrites cuivreuses, dans celles de Rammelsberg et d'Anglesea, par exemple.

Le sélénium se rencontre encore, mais en plus petites quantités, dans d'autres sulfures métalliques, par exemple dans les sulfures de plomb et de molybdène, et dans quelques minéraux tellurifères. On connaît des séléniures naturels de cadmium, de fer, de nickel, de cuivre, de mercure, de plomb et d'argent.

[M. Nordenskjoeld a fait connaître récemment un nouveau minéral qui est un séléniure de cuivre, d'argent et de thallium, voisin par sa constitution de l'eukaïrite dans laquelle Berzelius constata la présence du sélénium.]

On extrait principalement le sélénium des séléniures doubles de cuivre et de plomb, ou des dépôts qui se forment dans les chambres de condensation des fabriques d'acide sulfurique où l'on emploie des soufres ou des pyrites sélénifères. C'est dans les pyrites sélénifères provenant de Fahlun que Berzelius découvrit le sélénium en 1817. Le nom de cet élément a pour étymologie σελήνη, la lune.

174. α. Voici la marche suivie pour retirer le sélénium des séléniures cupro-plombiques du Harz. On traite par de l'acide chlorhydrique le minerai finement pulvérisé, dans le but de dissoudre les carbonates terreux qu'il renferme; le résidu lavé et séché est ensuite mélangé avec son propre poids de flux noir et calciné légèrement pendant quelque temps. Le sélénium se transforme ainsi en séléniure de potassium; on épuise la masse par l'eau bouillante, ce qui sépare le sélénium des oxydes métalliques qui l'accompagnent. Si l'on abandonne à l'air la solution ainsi obtenue, elle en absorbe l'oxygène, et le sélénium se dépose à l'état d'une poudre grise qu'on lave, qu'on sèche et qu'on distille.

β. Pour l'extraire des dépôts des chambres de plomb de certaines fa-

Digitized by Google

briques d'acide sulfurique, par exemple de celles de Fahlun, on mélange ceux-ci avec de l'azotate et du carbonate de potassium et l'on fond le mélange au rouge. Le résidu qui renferme du séléniate de potassium est ensuite traité par de l'acide chlorhydrique, et le tout soumis à l'évaporation ; il se produit une réduction et de l'acide sélénieux est mis en liberté. On sature ensuite la liqueur par de l'acide sulfureux et on la soumet à l'ébullition, le sélénium se sépare alors en flocons amorphes rouges.

175. Le sélénium, comme le soufre, se présente sous différents états allotropiques. La modification soluble du sélénium comporte plusieurs variétés. On obtient du sélénium cristallisé par l'action lente de l'air sur les solutions des séléniures et des sélénhydrates. Il se dépose de sa solution dans le sulfure de carbone par l'évaporation de ce dissolvant, ou encore, lorsque l'on refroidit la solution de sélénium dans l'acide sulfurique concentré. On l'obtient aussi quelquefois cristallisé en laissant refroidir très-lentement du sélénium en fusion ; il cristallise enfin spontanément, si l'on abandonne à lui-même du sélénium vitreux ou si on le chauffe au-dessus de 125°. Le sélénium cristallisé se présente en prismes quadrangulaires dont le système n'a pas été rigoureusement établi. Il est probable qu'il est dimorphe. Sa densité est égale à 4,5—4,8 ; il fond à 211°,5 sans éprouver d'abord de ramollissement. Il est un peu soluble dans le sulfure de carbone et est conducteur de l'électricité ; sa conductibilité augmente rapidement avec la température. Le sélénium amorphe qui se dépose par l'exposition à l'air de l'acide sélénhydrique, ou par électrolyse, est également soluble dans le sulfure de carbone.

Le sélénium vitreux se forme par la solidification du sélénium fondu ; il forme une masse fragile, à cassure vitreuse, d'un éclat presque métallique et d'une couleur brun foncé. Sa densité est égale à 4,3. Il est presque insoluble dans le sulfure de carbone, ne conduit pas l'électricité, mais devient électrique lorsqu'on le frotte dans une atmosphère sèche. A la température ordinaire, il se transforme très-lentement en sélénium cristallisé, en prenant une teinte grisâtre et une cassure finement grenue. Le sélénium vitreux étant broyé donne une poudre rouge foncé et se transforme dans la modification cristalline. Cette transformation du sélénium vitreux s'opère très-rapidement sous l'influence de la chaleur, surtout à 125-130°, température à laquelle il devient brusquement cristallin, en même temps que le thermomètre s'élève rapidement, par cette seule transformation, presque vers 200°. Le sélénium vitreux se ramollit beaucoup dans l'eau bouillante, conserve cette consistance pendant quelque temps et peut être étiré en fils comme la

Digitized by Google

gomme-laque. On obtient le sélénium insoluble ou électro-positif par l'électrolyse de l'acide sélénieux; dans cette opération, le sélénium se dépose au pôle négatif. On l'obtient également en réduisant l'acide sélénieux par l'acide sulfureux. Cette dernière variété présente, comme le sélénium vitreux, le phénomène d'élévation subite de température lorsqu'on le chauffe à un certain degré.

Le sélénium est complétement insoluble dans l'eau froide ou bouillante. Il est un peu soluble dans l'acide sulfurique concentré, mais s'en dépose lorsqu'on y ajoute de l'eau. Il est difficilement combustible; cependant, convenablement chauffé, il brûle avec une flamme bleue, mais en même temps il se répand des fumées jaune rougeâtre de sélénium non brûlé ou, peut-être, d'un protoxyde de sélénium, composé auquel on attribue généralement l'odeur que répand le sélénium en brûlant. Le sélénium, chauffé à l'abri de l'air, bout au-dessous du rouge sombre en émettant des vapeurs d'un jaune foncé qui, suivant la capacité du vase où elles se produisent, se condensent en un sublimé rouge écarlate, ou en gouttelettes se concrétant en masses brillantes brunes. La densité de vapeur du sélénium pur, à une température qui ne dépasse pas beaucoup celle du point d'ébullition, est anormale, comme celle du soufre observée dans les mêmes circonstances; mais prise vers 1000° elle est 80 fois plus considérable que celle de l'hydrogène à la même température.

Acide sélénhydrique.

SYMBOLE, H^2Se. — POIDS MOLÉCULAIRE, 82. — DENSITÉ, 41. — VOLUME DE LA MOLÉCULE $\square\square$.

176. Ce gaz se forme par l'action de l'acide chlorhydrique étendu ou de l'acide sulfurique étendu sur le séléniure de potassium, sur le séléniure de fer, etc., de même que l'hydrogène sulfuré est obtenu par l'action de ces acides sur les sulfures : $FeSe + H^2SO^4 = FeSO^4 + H^2Se$.

On peut aussi l'obtenir par l'action du sélénium sur l'acide iodhydrique : $Se + 2HI = I^2 + SeH^2$ (Hautefeuille).

L'acide sélénhydrique, ou hydrogène sélénié, est un gaz incolore et combustible. Il est soluble dans l'eau et ne peut pas être conservé longtemps sur la cuve à mercure. Il possède une odeur forte et très-désagréable, qui émousse ou détruit complétement, pendant plusieurs heures, le sens de l'odorat. Sa solution aqueuse absorbe rapidement l'oxygène de l'air en laissant déposer du sélénium. La saveur de sa solution rappelle celle de l'hydrogène sulfuré; elle a une réaction faiblement acide et provoque dans la plupart des solutions métalliques

Digitized by Google

des précipités de séléniures; les séléniures de manganèse, de zinc et de césium ainsi précipités sont couleur de chair; les autres séléniures obtenus par précipitation sont bruns ou noirs.

Séléniures et Sélénhydrates.

177. Ces combinaisons correspondent tout à fait aux sulfures et aux sulfhydrates, aussi bien par leur composition que par leurs propriétés et leurs modes de préparation. Nous avons des protosséléniures, des bisséléniures, des trisséléniures, etc. On obtient les séléniures alcalins en calcinant du sélénium ou de l'anhydride sélénieux et du charbon avec du carbonate alcalin; quant aux sélénhydrates, ils se préparent en saturant d'acide sélénhydrique une lessive alcaline. Les séléniures et les sélénhydrates alcalins sont solubles dans l'eau, et leurs solutions sont décomposées au contact de l'air, en abandonnant du sélénium. La solution rougeâtre que possèdent généralement ces solutions provient sans doute d'un peu de sélénium libre, tenu en dissolution. On prépare la plupart des séléniures métalliques en fondant ensemble le métal avec du sélénium. Quelques-uns d'entre eux existent dans la nature, formant des minéraux rares, libres ou associés à des sulfures. On peut enfin préparer les séléniures insolubles en décomposant les solutions métalliques par l'acide sélénhydrique ou par un sélénhydrate ou un séléniure alcalin.

Chlorure, bromure et iodure de sélénium.

178. **Chlorure de sélénium** ou **séléniure de chlore**, Cl^2Se^2. — On ne connaît pas de séléniure de chlore correspondant au protosulfure de chlore Cl^2S et qui correspondrait à l'acide sélénhydrique H^2Se dans lequel l'hydrogène serait remplacé par du chlore. Mais nous connaissons le bisséléniure de chlore Cl^2Se^2, analogue au persulfure de chlore Cl^2S^2 et au persulfure d'hydrogène H^2S^2. C'est un composé oléagineux, brun, volatil, plus dense que l'eau qui le décompose peu à peu. Il se forme par l'action du chlore sur le sélénium.

Il existe aussi un tétrachlorure de sélénium, $SeCl^4$, qui se forme par l'action d'un excès de chlore sur le sélénium; il forme une masse cristalline blanche, volatile, décomposée immédiatement par l'eau avec formation d'acides chlorhydrique et sélénieux :

$$SeCl^4 + 3H^2O = 4HCl + H^2SeO^3$$

L'oxychlorure ou acichlorure de sélénium ou chloraldéhyde sélénieuse

Digitized by Google

Cl^2SeO, correspondant au chlorure de thionyle $Cl^2(SO)$ a été obtenu par M. R. Weber par l'action du chlorure de sélénium sur l'anhydride sélénieux. C'est un liquide dense jaunâtre, fumant à l'air, bouillant à 220°; sa densité de vapeur est anormale; elle correspond à 4 volumes, ce qui provient sans doute de la facilité avec laquelle il se décompose. On ne connaît pas encore le chlorure correspondant au chlorure de sulfuryle, c'est-à-dire la chloraldéhyde sélénique $(SeO^2)Cl^2$.

178. *a*. [**Séléniure de brome.** — SYMBOLE, Br^2Se^2. — POIDS MOLÉCULAIRE, 320. — Le brome et le sélénium se combinent avec élévation de température, aussi est-il bon de maintenir le sélénium sous une couche de sulfure de carbone. C'est un liquide visqueux, d'un rouge de sang, d'une odeur très-désagréable; sa densité égale 3,604. L'humidité le décompose en sélénium, acide sélénieux et acide bromhydrique :

$$2Se^2Br^2 + 2H^2O = 3Se + SeO^2 + 4HBr.$$

Il est soluble dans le sulfure de carbone et dans le chloroforme; l'alcool absolu le transforme en tétrabromure : $2Se^2Br^2 = 3Se + SeBr^4$.

S'il renferme du tétrabromure, il donne un sublimé à 80°. Distillé, il donne d'abord du tétrabromure, puis du bisélénure à 225° et laisse un résidu de sélénium. Le tétrabromure cristallise facilement (R. Schneider).]

178. *b*. [**Séléniure d'iode.** — SYMBOLE, I^2Se^2. — POIDS MOLÉCULAIRE, 414. — On le prépare par l'action de l'iodure d'éthyle sur le séléniure de brome; ce dernier s'y dissout et si l'on chauffe à 100°, dans des tubes scellés, il se sépare par le refroidissement une masse cristalline grise qui, séparée du bromure d'éthyle formé, constitue le bisélénure d'iode; il fond à 68-70°. Ce composé, qu'on peut aussi obtenir directement, est peu stable. L'eau le décompose en donnant de l'acide iodhydrique, de l'anhydride sélénieux et du sélénium :

$$2Se^2I^2 + 2H^2O = 4HI + SeO^2 + 3Se.$$

Le *periodure* SeI^4 peut s'obtenir directement ou en décomposant le tétrabromure de sélénium par l'iodure d'éthyle :

$$SeBr^4 + 4C^2H^5I = SeI^4 + 4C^2H^5Br.$$

Mais on l'obtient plus facilement par l'action de l'acide iodhydrique sur l'anhydride sélénieux :

$$4HI + SeO^2 = SeI^4 + 2H^2O.$$

Digitized by Google

Lorsqu'on mélange des solutions concentrées de ces deux composés, il s'en sépare à l'état d'un précipité brun. L'eau le décompose très-lentement (R. Schneider).]

179. **Oxyde de sélénium.** — La nature de ce composé est encore très-peu connue. Il se forme par une combustion incomplète du sélénium à l'air ou dans l'oxygène, et l'odeur de raifort qui se manifeste dans cette combustion est attribuée à sa formation. C'est un gaz incolore, peu soluble dans l'eau et sans réaction acide.

Anhydride sélénieux : acide sélénieux et sélénites.

180. **Anhydride sélénieux.** — SYMBOLE, SeO^2. — POIDS MOLÉCULAIRE, 112. — On obtient cette combinaison par la combustion du sélénium dans un courant d'oxygène, ou lorsque l'on évapore à sec la solution de l'acide sélénieux ; dans ce dernier cas, il forme une masse blanche infusible, mais qui, au-dessous du rouge, produit des fumées jaunes, qui se subliment en aiguilles quadrangulaires blanches. Il absorbe rapidement l'humidité et se transforme en acide sélénieux.

181. **Acide sélénieux.** — SYMBOLE, H^2SeO^3. — POIDS MOLÉCULAIRE, 130. — Cet acide se forme par fixation d'eau sur l'anhydride ou par l'action de l'acide azotique bouillant ou de l'eau régale sur le sélénium.

[Il faut avoir soin, lorsqu'on emploie l'acide azotique ou l'eau régale, de terminer l'opération dans une cornue parce que, au moment où les dernières traces d'acide se dégagent et où l'acide sélénieux se concrète, il se produit subitement une élévation suffisante de température pour volatiliser une partie de l'acide sélénieux (Wohlwill).]

Par le refroidissement lent de sa solution dans l'eau bouillante, l'acide sélénieux se dépose en cristaux prismatiques ressemblant au salpêtre. Soumis à l'action de la chaleur, ces cristaux se décomposent en eau et en anhydride sélénieux qui se sublime à une température élevée. La solution d'acide sélénieux possède une saveur brûlante et acide ; traitée par l'acide sulfureux ou par un sulfate, elle donne un précipité de sélénium réduit. Elle est également réduite par tous les métaux, à l'exception de l'or, du platine et du palladium, qui en séparent du sélénium. L'hydrogène sulfuré agit sur cette solution en produisant du sulfure de sélénium :

$$H^2SeO^3 + 2H^2S = 3H^2O + SeS^2.$$

L'acide sélénieux possède les caractères d'un acide énergique ; il rougit le papier de tournesol, neutralise les alcalis, fait effervescence

Digitized by Google

avec les carbonates, forme des sels neutres et des sels acides, et précipite les sels solubles de plomb et d'argent.

182. **Sélénites.** — Les sélénites normaux sont, comme les sulfites, neutres ou acides et renferment M^2SeO^3 ou $MHSeO^3$. Les sélénites acides des métaux alcalins paraissent former des sels doubles avec une autre molécule d'acide sélénieux : $HKSeO^3, H^2SeO^3$. Les sélénites neutres ont une saveur franchement salée ; calcinés avec du charbon ils donnent un résidu de sélénium métallique ou d'oxyde métallique et de sélénium. Chauffés avec du carbonate de sodium dans la flamme intérieure du chalumeau, ils répandent l'odeur caractéristique de raifort du sélénium qui brûle ; la masse calcinée, humectée d'eau, donne sur une plaque d'argent une tache brune. Les sélénites, sauf les sélénites alcalins, sont insolubles dans l'eau, mais solubles dans l'acide azotique ; ceux de plomb et d'argent, cependant, s'y dissolvent difficilement. Les solutions des sélénites dans l'acide chlorhydrique sont réduites par l'acide sulfureux qui y occasionne un précipité brun-rouge de sélénium.

Acide sélénique et séléniates.

183. **Acide sélénique.** — Symbole, H^2SeO^4. — Poids moléculaire, 146.

α. On peut obtenir cet acide en traitant par le chlore de l'acide sélénieux ou du sélénium très-divisé, en suspension dans l'eau.

[Pour obtenir l'acide sélénique à l'état de pureté, on peut saturer la liqueur ainsi obtenue par du carbonate de cuivre, séparer par cristallisation ou par addition d'alcool le mélange de séléniate de cuivre insoluble dans l'alcool et de chlorure de cuivre, puis décomposer le séléniate de cuivre par l'hydrogène sulfuré (Wohlwill).]

Le sélénium, traité par l'acide azotique, ne donne que de l'acide sélénieux.

β. Généralement, on prépare l'acide sélénique en décomposant le séléniate de plomb par l'hydrogène sulfuré :

$$PbSeO^4 + H^2S = H^2SeO^4 + PbS.$$

[Cette décomposition ne se fait pas très-facilement quand on opère sur de grandes quantités de séléniate de plomb. M. de Hauer se sert de préférence du séléniate du cadmium préparé en calcinant de l'acide sélénieux avec un mélange d'azotate de sodium et d'azotate de calcium ; le séléniate de calcium ainsi obtenu, et qui est très-peu soluble, étant porté à l'ébullition avec de l'oxalate de cadmium, se transforme en oxalate de calcium et séléniate de cadmium soluble.]

Digitized by Google

La solution obtenue par l'un ou l'autre de ces procédés doit être concentrée jusqu'à ce que sa densité soit égale à 2,6. Le résidu n'est pas encore de l'acide sélénique pur, il retient encore un peu d'eau qu'on ne peut chasser sans le décomposer. L'acide sélénique a beaucoup d'analogie avec l'acide sulfurique; comme lui, il est très-hygroscopique et produit, par son mélange avec l'eau, une élévation considérable de température. Lorsqu'on le fait bouillir, concentré ou étendu, avec de l'acide chlorhydrique, il produit un dégagement de chlore et se transforme en acide sélénieux. Lorsqu'on chauffe l'acide concentré, il se décompose en eau, oxygène et anhydride sélénieux. L'acide sélénique, quoique très-facile à réduire, se distingue cependant de l'acide sélénieux en ce qu'il résiste à l'action décomposante des acides sulfureux et sulfhydrique. Il dissout en outre le zinc et le fer sans se réduire et en échangeant seulement son hydrogène contre du métal.

184. **Séléniates.** — SYMBOLE, M^2SeO^4.— On prépare généralement les séléniates alcalins en calcinant le sélénium, les séléniures ou les sélénites avec les azotates de potassium ou de sodium, reprenant par l'eau et faisant cristalliser. D'autres séléniates s'obtiennent en dissolvant les oxydes, hydrates ou carbonates métalliques dans l'acide sélénique. Les séléniates insolubles, c'est-à-dire ceux de baryum, de strontium et de plomb, peuvent être obtenus par précipitation à l'aide d'un séléniate alcalin. Ces séléniates insolubles ne sont même pas dissous par l'acide azotique. Les séléniates, par leurs propriétés et par leur constitution, se rapprochent tout à fait des sulfates avec lesquels ils sont isomorphes.

[L'isomorphisme des séléniates et des sulfates s'observe dans un grand nombre de sels simples et de sels doubles. On connaît des aluns à acide sélénique. M. R. Weber a obtenu l'alun $All^{VI}K^2(SeO^4)^4.24H^2O$. Cependant cet isomorphisme ne se poursuit pas partout, comme l'a montré M. Wohlwill : les séléniates de zinc, de ferrosum et de nickel cristallisent avec moins d'eau que les sulfates correspondants et ont la forme du sulfate de cuivre, avec $5H^2O$. Pourtant le séléniate ferreux cristallisé à 0° est isomorphe avec le sulfate ferreux, mais ces cristaux s'altèrent très-vite. M. de Hauer a décrit un séléniate de nickel et de potassium $NiK^2(SeO^4)^2.6H^2O$ isomorphe avec le sulfate correspondant.

Quand on fait cristalliser ensemble des sulfates et des séléniates, les cristaux résultant possèdent la forme du sel dominant (Wohlwill).]

La plupart des séléniates résistent à la chaleur rouge. Chauffés dans un courant d'hydrogène, ils se transforment rapidement en séléniures. Chauffés avec du charbon ou avec du carbonate de sodium, dans une flamme de réduction, ils se réduisent de même en séléniures, en répan-

Digitized by Google

dant l'odeur caractéristique du sélénium. Portés à l'ébullition avec de l'acide chlorhydrique, ils sont ramenés à l'état de sélénites, en même temps qu'il se dégage du chlore ; le sélénite produit peut alors être réduit par l'acide sulfureux à l'état de sélénium.

184 *bis.* [On ne connaît pas d'acides de sélénium correspondants à l'acide thiosulfurique, et aux acides polythioniques ; mais on connaît des composés très-intéressants représentant ces acides, dans lesquels le soufre est remplacé, en tout ou en partie, par du sélénium, et qui font bien voir l'analogie qui existe entre ces deux corps.

Acide sélénio-sulfurique : H^2SSeO^3. — Cet acide a d'abord été obtenu, à l'état de sel de potassium, par M. Cloëz, par l'action du sélénium sur le sulfite neutre de potassium, à 150°, dans des tubes scellés. M. Rathke le prépare en dissolvant à chaud le sélénium dans du sulfite neutre de potassium, il se dépose d'abord en sel peu soluble, correspondant au trithionate de potassium ; tandis que les eaux mères retiennent le sélénio-sulfate, beaucoup plus soluble et cristallisable, en tablettes brillantes hexagonales, déliquescentes ; chauffés, ces cristaux brunissent et se transforment en séléniure de potassium. Les acides décomposent ce sel en mettant du sélénium et de l'anhydride sulfureux en liberté ; l'eau de baryte occasionne dans sa solution un précépité de sulfate de baryum et de sélénium. Traité par une solution ammoniacale d'azotate d'argent, il se transforme en sulfate de potassium et séléniure d'argent.

$$K^2SSeO^3 + Ag^2O = Ag^2Se + K^2SO^4.$$

Les sels de cadmium y produisent un précipité de sélénio-sulfate de cadmiun instable. L'acide n'a pas été isolé.

Acide sélénio-trithionique : $H^2S^3SeO^6$. — Le sélénio-trithionate de potassium peu soluble se forme, comme on l'a vu, par l'action du sélénium sur le sulfite acide de potassium. Ce sel forme de petits cristaux incolores à facettes brillantes, inaltérables à l'air. Ce sel se distingue du précédent, en ce qu'il n'est pas détruit par le chlorure de baryum ; les acides bouillants le décomposent avec dépôt de sélénium et dégagement d'acide sulfureux. Traité par l'azotate ammoniacal d'argent, il se comporte comme le sel précédent, en mettant en outre de l'acide sulfurique en liberté.

$$K^2S^3SeO^6 + Ag^2O + H^2O = K^2SO^4 + H^2SO^4 + Ag^2Se.$$

Ce sel se forme aussi lorsqu'on mélange le sel précédent avec du sulfite acide de potassium.]

Digitized by Google

185. **Sulfures de sélénium.** — On connait des sulfures de sélénium correspondant aux anhydrides sélénieux et sélénique. Le bisulfure de sélénium SeS^2 se forme, comme nous l'avons vu, par l'action de l'hydrogène sulfuré sur l'acide sélénieux en dissolution dans l'eau; il forme un précipité brillant jaune, devenant plus foncé par la dessiccation; il fond un peu au-dessous de 100°, et distille sans altération à une température plus élevée. Le trisulfure de sélénium SeS^3 est un corps solide fusible et volatil, de couleur rouge brique, que l'on obtient en fondant ensemble 1 atome de sélénium et 3 atomes de soufre. Ces deux sulfures de sélénium se dissolvent dans les solutions des sulfhydrates alcalins.

IV. TELLURE.

Symbole, Te. — Poids atomique, 129.

186. Le tellure ne se rencontre que dans quelques rares localités, notamment en Hongrie et en Transylvanie (Siebengebürgen). Il existe à l'état natif, dans un grand degré de pureté, ou à l'état d'anhydride tellureux. Les principaux minéraux dans lesquels il se trouve engagé sont le tellurure de bismuth, le tellure lamelleux (tellurure de plomb) et le tellure graphitique (or blanc). Dans ces derniers il est uni au plomb, à l'argent et à l'or. On rencontre, en outre, les tellurures de plomb et d'argent purs à l'état isolé. Le tellure fut découvert en 1798 par Klaproth, qui l'envisagea comme un métal particulier, et qui lui donna le nom qu'il a conservé depuis (de *tellus*, le nom mythologique de la terre).

187. Les procédés qui servent à l'extraction du tellure sont semblables à ceux qu'on emploie pour le sélénium.

α. Le tellurure de bismuth naturel, débarrassé autant que possible de sa gangue, est mélangé avec du carbonate de potassium et de l'huile, de manière à former une pâte, puis chauffé peu à peu au rouge blanc dans un creuset bien fermé.

La masse fondue étant reprise par l'eau bouillante, cède à celle-ci du tellurure de potassium, en donnant une solution dont la couleur est celle du vin de Porto et qui laisse déposer le tellure en lamelles métalliques, lorsqu'on le soumet à l'action d'un courant d'air ou qu'on l'expose simplement à l'air.

[Le tellure ainsi précipité renferme du sélénium et du soufre; on le purifie en le faisant bouillir avec une solution de cyanure de potassium qui dissout ces deux corps (Oppenheim).]

Digitized by Google

β. On chauffe avec de l'acide azotique concentré le tellure lamelleux préalablement débarrassé des sulfures de plomb et d'antimoine par des traitements successifs à l'acide chlorhydrique bouillant et à l'eau bouillante ; on obtient ainsi, en dissolution, de l'acide tellureux. On évapore cette solution à siccité, on redissout le résidu dans de l'acide chlorhydrique et on réduit cette solution en y faisant passer un courant de gaz sulfureux.

188. Le tellure, quoique possédant un aspect métallique bien caractérisé, appartient néanmoins à la famille du soufre. La transition graduelle que l'on remarque entre les corps possédant des caractères métalliques ou non métalliques et appartenant à une même famille, s'observe très-bien dans le groupe qui nous occupe, et dans lequel cette transition est très-régulière.

Le tellure se présente sous forme d'un métal cristallin, brillant, cassant, d'une couleur un peu plus pâle que celle du bismuth. Il cristallise dans le système rhomboédrique et est isomorphe avec l'antimoine et l'arsenic. Il ne conduit que très-imparfaitement la chaleur et l'électricité, et est diamagnétique. Sa densité est égale à 6,25. Il fond à une température qui dépasse 500° ; à une température encore plus élevée, il se réduit en vapeur et peut être purifié par distillation dans un courant d'hydrogène. Il se condense en gouttelettes ou en aiguilles, cristallisées comme le soufre et le sélénium. Il se dissout un peu dans l'acide sulfurique concentré et s'en sépare de nouveau par addition d'eau. Chauffé fortement au contact de l'air, il s'enflamme et brûle vivement avec une flamme bleue bordée de vert, et en émettant des vapeurs blanches d'anhydride tellureux accompagnées d'une odeur caractéristique provenant en partie d'une petite quantité de sélenium qui l'accompagne presque toujours.

Il communique une odeur désagréable à l'haleine des personnes qui le manipulent pendant longtemps, ainsi qu'aux animaux auxquels on en a fait absorber avec les aliments.

Acide tellurhydrique ou hydrogène telluré.

SYMBOLE, H^2Te. — POIDS MOLÉCULAIRE, 131. — DENSITÉ DE VAPEUR, 65,5. — VOLUME DE LA MOLÉCULE □□.

189. Ce gaz se produit lorsque l'on traite certains tellurures métalliques, notamment le tellurure de zinc, par l'acide chlorhydrique :

$$ZnTe + 2HCl = H^2Te + ZnCl^2.$$

On prépare le tellurure de zinc destiné à cet usage en fondant en-

Digitized by Google

semble du zinc et du tellure. L'hydrogène telluré ressemble beaucoup à l'hydrogène sulfuré; l'odeur de ces deux gaz a beaucoup d'analogie; l'hydrogène telluré brûle avec une flamme bleue et possède une légère réaction acide; il précipite la plupart des métaux de leurs solutions et se dissout dans l'eau en formant une solution incolore qui laisse déposer du tellure par l'action de l'air.

Tellurures et tellurhydrates.

190. Les tellurures métalliques appartiennent à la classe des alliages. Ceux de bismuth, de plomb, d'argent et d'or, se recontrent dans la nature; les autres peuvent être obtenus par la fusion du métal avec le tellure. On peut aussi préparer les tellurures par voie humide, en traitant les solutions métalliques par l'hydrogène telluré ou par un tellurure alcalin. On prépare les tellurures de potassium et de sodium, en calcinant le tellure métallique pulvérisé avec le carbonate correspondant mélangé de charbon, par exemple avec le flux noir. Il faut empêcher l'accès de l'air dans cette opération, jusqu'à ce que la masse se soit complétement refroidie, sans quoi elle brûle avec une grande facilité. On épuise ensuite par l'eau qui dissout le tellurure alcalin formé en le transformant probablement en tellurhydrate. On peut également les obtenir en faisant passer un courant d'acide tellurhydrique dans une lessive alcaline ou dans l'ammoniaque. Les solutions des tellurhydrates possèdent la couleur du vin de Porto; elles déposent du tellure par l'action de l'air.

191. **Chlorure de tellure.** — On connaît deux chlorures de tellure, savoir un bichlorure $TeCl^2$ et un tétrachlorure $TeCl^4$. Ils sont tous deux volatils et décomposables par un excès d'eau; le tétrachlorure se décompose dans ce cas complétement en acides tellureux et chlorhydrique.

$$TeCl^4 + 3H^2O = 4HCl + H^2TeO^3.$$

Le tétrachlorure de tellure se combine aux chlorures alcalins pour former des chlorures doubles cristallisables.

L'iodure et le bromure de tellure correspondent, par leurs propriétés et par leur composition, aux chlorures de tellure.

Anhydride tellureux, acide tellureux et tellurites.

192. **Anhydride tellureux.** — Symbole, TeO^2. — Poids moléculaire, 145.

Cette combinaison se prépare facilement par une légère calcination de l'acide tellureux obtenu par précipitation. En outre, la solution aqueuse

Digitized by Google

de cet acide étant chauffée lentement, se décompose en eau et en anhydride qui se dépose en grains demi-cristallins ; ce dédoublement se fait beaucoup plus facilement lorsqu'on chauffe la solution azotique d'acide tellureux. Dans ce dernier cas, le précipité est beaucoup plus abondant, et, s'il se forme lentement, il a un aspect franchement cristallin, et on peut y reconnaître çà et là de petits octaèdres très-distincts.

L'anhydride tellureux, quoique un peu soluble dans l'eau, n'a aucune action sur le papier de tournesol. Il est fusible et volatil. A l'état de fusion, l'anhydride tellureux constitue un liquide clair et transparent, jaune foncé, qui se concrète par le refroidissement en une masse cristalline blanche. Fondu avec les hydrates ou les carbonates alcalins, il forme des tellurites.

193. **Acide tellureux.** — Symbole, H^2TeO^3. — Poids moléculaire, 163.

α. La meilleure manière d'obtenir cet acide consiste à décomposer le tétrachlorure de tellure par l'eau.

$$TeCl^4 + 3H^2O = 4HCl + H^2TeO^3.$$

β. On peut également l'obtenir par précipitation en ajoutant de l'acide azotique aux tellurites de potassium ou de sodium, jusqu'à ce que la solution manifeste une réaction franchement acide.

γ. Enfin, on peut dissoudre le tellure métallique dans de l'acide azotique étendu, de 1,25 de densité, la dissolution se fait très-énergiquement et même tumultueusement ; quand elle est terminée, ce qui a lieu après quelques minutes, on verse la liqueur acide dans un excès d'eau, ce qui détermine la précipitation de l'acide tellureux formé.

L'acide tellureux obtenu par ces différents moyens constitue un précipité volumineux qui, séché sur de l'acide sulfurique, se transforme en une masse terreuse blanche, légère, d'une saveur amère et métallique. Il est un peu soluble dans l'eau, notamment lorsqu'il est récemment précipité. Il est soluble dans les alcalis, aussi bien que dans les acides, la solution azotique est la seule solution d'acide tellureux qui soit instable. Les solutions acides d'acide tellureux abandonnent du tellure métallique lorsqu'on les traite par l'acide sulfureux, le zinc, le phosphore, le chlorure stanneux et autres agents réducteurs. L'acide tellureux, comme l'acide sélénieux, est précipité de ses solutions par l'hydrogène sulfuré ou par les sulfures alcalins, à l'état de sulfure de tellure TeS^2 d'un brun foncé. Ce sulfure se dissout très-facilement dans un excès de sulfure ou de sulfhydrate alcalin, pour former des sulfotellurures qui ont pour composition : $K^2TeS^3.2K^2S$.

194. **Tellurites.** — L'acide tellureux H^2TeO^3 est un hydrate dans lequel les tendances basiques et acides se contre-balancent à peu près ;

Digitized by Google

en d'autres termes, le tellure qu'il renferme peut se substituer à l'hydrogène d'un acide pour former un sel de tellure, tandis que, d'un autre côté, l'hydrogène de l'acide tellureux peut être remplacé par un métal électro-positif, auquel cas il se forme un tellurite ; les combinaisons suivantes en sont des exemples :

ACIDES.	SELS DE TELLURE.	
H^2SO^4 . . .	$Te^{IV}(SO^4)^2$	Sulfate.
$HAzO^3$ . . .	$Te^{IV}(AzO^3)^4$	Azotate.
$H^2C^2O^4$ . . .	$Te^{IV}(C^2O^4)^2$	Carbonate.
HCl	$Te^{IV}Cl^4$	Chlorure.

TELLURITES.	
H^2TeO^3 .	Acide tellureux.
K^2TeO^3 .	Tellurite neutre de potassium.
$KHTeO^3$.	Tellurite acide de potassium.
$KH^3(TeO^3)^2$.	Tétratellurite de potassium.

Le tellurite neutre de potassium s'obtient lorsque l'on fond l'acide ou l'anhydride tellureux en proportions atomiques. Il forme une masse cristalline soluble dans l'eau froide, plus soluble dans l'eau bouillante. On obtient de même un anhydrotellurite de potassium $K^2(TeO^3)^2$ en employant deux fois plus d'acide tellureux. Cet anhydrotellurite se dissout dans l'eau bouillante en se transformant en tellurite acide $KHTeO^3$ qu'on peut faire cristalliser de sa solution ; mais l'eau froide décompose l'anhydrotellurite en tellurite neutre qui se dissout, et en tétratellurite de potassium insoluble. Ce dernier sel est remarquable, comme le borax, par le boursouflement qu'il éprouve par la calcination, avant de fondre, et de se transformer en un verre transparent. Les tellurites de potassium, de sodium et d'ammonium sont solubles dans l'eau ; ceux de strontium, de baryum et de calcium, n'y sont que peu solubles ; les autres sont insolubles. Les solutions des tellurites ont une saveur métallique et sont décomposées par l'acide carbonique de l'air. La plupart des tellurites sont fusibles et cristallisent par le refroidissement. Calcinés avec un carbonate alcalin fixe et du charbon, ils se transforment presque tous en tellurures alcalins donnant avec l'eau une dissolution couleur de vin de Porto. Chauffés au chalumeau, avec du charbon dans la flamme réductrice, ils produisent du tellure qui brûle avec une flamme verte, en déposant un enduit blanc. Presque tous les tellurites se dissolvent dans l'acide chlorhydrique concentré, donnant des dissolutions jaunes qui paraissent contenir du tétrachlorure de tellure, car un excès d'eau en précipite de l'acide tellureux.

Anhydride tellurique, acide tellurique et tellurates.

195. **Anhydride tellurique.**—SYMBOLE, TeO^3. —POIDS MOLÉCULAIRE, 177. — On obtient cet anhydride en calcinant l'acide tellurique à une température voisine du rouge. Il forme une masse jaune orange, inso-

Digitized by Google

luble dans l'eau froide ou bouillante, ainsi que dans l'acide chlorhydrique bouillant, l'acide azotique et les lessives alcalines caustiques. Par une plus forte calcination, il abandonne de l'oxygène et laisse pour résidu de l'anhydride tellureux à l'état d'une poudre terreuse blanche.

196. **Acide tellurique.** — Symbole, H^2TeO^4. — Poids moléculaire, 195. — On obtient le tellurate de potassium en fondant ensemble équivalents égaux de chlorate ou d'azotate de potassium avec du tellure métallique ou de l'anhydride tellureux. La dissolution aqueuse de ce tellurate étant traitée par un sel de baryum donne un précipité de tellurate de baryum, avec lequel on peut préparer l'acide tellurique en le décomposant par l'acide sulfurique. En lavant l'acide tellurique ainsi obtenu par de l'eau froide, on le débarrasse de l'excès d'acide sulfurique. L'hydrate d'acide tellurique $H^2TeO^4.2H^2O$ cristallise de sa solution en beaux prismes hexagonaux. La solution a une saveur plutôt métallique qu'acide et n'a que peu d'action sur la teinture de tournesol. Cet hydrate perd déjà son eau de cristallisation à une température peu supérieure à 100° et l'acide tellurique est alors à peine soluble dans l'eau froide, si ce n'est après une longue digestion; par l'ébullition il se dissout plus facilement, et sa solution peut alors de nouveau fournir les cristaux d'hydrate tellurique.

197. **Tellurates.** — Ces sels sont, pour la plupart, mal définis. Il paraît exister des sels neutres M^2TeO^4, des sels acides $MHTeO^4$, ainsi que des tétrasels $MHTeO^4.H^2TeO^4$, et différentes classes d'anhydrosels, parmi lesquels le plus remarquable est le tétratellurate de potassium. On obtient ce sel, notamment, en chauffant au-dessus du rouge le tellurate acide de potassium $KHTeO^4$ qui, dans ces circonstances, se décompose en eau qui se dégage, en tellurate neutre qu'on peut enlever par des lavages à l'eau, et en anhydrotellurate de potassium qui reste à l'état d'une masse jaune insoluble dans l'eau :

$$6(KHTeO^4) = 2K^2TeO^4 + 3H^2O + K^2TeO^4.3TeO^3 \text{ ou } K^2Te^4O^{13}.$$

Ce résidu est également insoluble dans l'acide chlorhydrique et dans l'acide azotique, si l'ébullition n'a pas été trop prolongée.

A l'exception de ce sel, tous les tellurates sont aisément solubles dans l'acide chlorhydrique concentré. Ces solutions ne sont pas jaunes comme celle de l'acide tellurique lui-même, mais incolores et peuvent être étendues d'eau à volonté sans produire de précipité. Par l'ébullition, elles donnent un dégagement de chlore, deviennent jaunes et précipitables par l'eau, par suite de la formation d'acide tellureux. Les solutions acides des tellurates ou de l'acide tellurique donnent avec l'acide sulfhydrique, mais pas immédiatement, un précipité de tellure. Les

Digitized by Google

agents réducteurs les décomposent aussi, avec dépôt de tellure, si ce n'est immédiatement, au moins sous l'influence de la chaleur. Calcinés, les tellurates abandonnent de l'oxygène et se transforment en tellurites. Ils se comportent comme les tellurites lorsqu'on les chauffe dans la flamme de réduction, ou avec un carbonate alcalin et du charbon.

198. **Sulfure de tellure.** — On connaît deux sulfures bien définis de tellure, correspondant aux anhydrides tellureux et tellurique. Le bisulfure de tellure se forme par l'action de l'hydrogène sulfuré sur les tellurites ou sur leurs solutions acides, ou encore en soumettant à l'action de l'air la solution d'un sulfotellurite. Ce sulfure est d'un brun foncé, presque noir, se ramollit à une température modérée et prend alors, par le refroidissement, un éclat demi-métallique. Il se combine aux sulfures basiques pour former des sulfotellurites qui, lorsqu'ils sont solubles et cristallisables, renferment toujours un excès de sulfure basique, et ont pour formule $M^2TeS^5.2M^2S$.

Le trisulfure de tellure se forme lentement par l'action de l'hydrogène sulfuré sur une solution étendue d'acide tellurique. Il forme des écailles brunes brillantes. On n'a point encore étudié les sulfotellurates résultant de sa combinaison avec les sulfures basiques.

V. ÉLÉMENTS APPARTENANT AU GROUPE DE L'OXYGÈNE.

199. **Oxygène, soufre, sélénium, tellure.** — La propriété caractéristique de ces quatre corps simples est de former avec 2 atomes d'hydrogène des combinaisons analogues, gazeuses ou volatiles, neutres ou légèrement acides. 1 volume de l'élément gazeux se combine à 2 volumes d'hydrogène pour former 2 volumes de combinaison à l'état gazeux, de manière qu'il se produit une contraction d'un tiers. Lorsque, par exemple, 2 volumes d'hydrogène sulfuré H^2S sont décomposés par un fil de fer porté au rouge par un courant galvanique, il reste 2 volumes d'hydrogène, tandis que le soufre se combine au fer, c'est-à-dire que, après l'absorption du soufre, le volume du gaz ne change pas. Lorsque, au contraire, on décompose de la même manière 2 volumes de gaz acide chlorhydrique, le chlore se trouve absorbé par le fer et le volume de l'hydrogène qui reste n'est que la moitié du volume gazeux primitif, c'est-à-dire que le volume gazeux, après l'absorption du chlore, est réduit de moitié. Par l'électrolyse de l'eau, celle-ci se décompose en donnant 1 volume d'oxygène et 2 volumes d'hydrogène, tandis que l'acide chlorhydrique ne fournit que 1 volume d'hydrogène pour 1 volume de chlore. Les

Digitized by Google

raisons chimiques aussi bien que les raisons physiques, conduisent à ce fait que 1 molécule d'eau, ou des corps constitués d'une manière analogue, c'est-à-dire la plus petite quantité de ces corps qui puisse exister à l'état de liberté, renferme 2 fois autant d'hydrogène que 1 molécule d'acide chlorhydrique ou de ses congénères. Les analogies chimiques de l'eau et de l'hydrogène sulfuré sont très-concluantes, et les propriétés physiques et chimiques des hydrogènes sulfuré, sélénié et telluré présentent entre elles les analogies les plus frappantes. Ces trois gaz sont vénéneux, fétides et inflammables, peu solubles dans l'eau avec laquelle ils forment des solutions ayant toutes une réaction acide faible et que l'air décompose en mettant leurs éléments respectifs en liberté. Ils sont tous produits par des procédés analogues et leurs réactions sont très-semblables.

Le soufre, le sélénium et le tellure offrent une similitude de propriétés très-remarquable, se distinguant par leurs gradations. L'oxygène leur ressemble d'une manière générale et est à peu près pour eux ce qu'est le fluor pour le chlore, le brome et l'iode. Leurs poids atomiques et leurs densités à l'état gazeux forment une série régulière.

S	32		
Se	80	moyenne $= \frac{241}{3} = 80{,}33$	
Te	129	différence moyenne	$= 48$ (?)
Somme	241		

Le poids atomique de l'oxygène, 16, est exactement la moitié de celui du soufre; sa densité est également la moitié de la densité de vapeur du soufre prise à une température élevée. La chaleur atomique de ces trois derniers éléments, prise dans leurs combinaisons, est à peu près égale à 6, et la chaleur atomique de ces mêmes éléments à l'état de liberté est égale à 6,48, 6,62 et 6,06. Les volumes atomiques du soufre et du sélénium à l'état solide, 101 et 103 sont sensiblement les mêmes. Le volume atomique du tellure, 128, diffère de celui des deux autres, peut-être par des circonstances allotropiques. Les combinaisons correspondantes du soufre, du sélénium et du tellure sont, pour la plupart, isomorphes.

L'isomorphisme entre les sulfates et les séléniates est très-fréquent; il existe entre les deux séries suivantes :

$CaSO^4 . 2H^2O$	$CaSeO^4 . 2H^2O$
$Na^2SO^4 . 10H^2O$	$Na^2SeO^4 . 10H^2O$
$K^2Ni(SO^4)^2 . 6H^2O$	$K^2Ni(SeO^4)^2 . 6H^2O$
$Alv^1K^2(SO^4)^4 . 24H^2O$	$Alv^1K^2(SeO^4)^4 . 24H^2O$

Digitized by Google

Le sulfate et séléniate de sodium présentent, outre l'analogie de composition et l'identité de forme, la particularité d'avoir un maximum de solubilité situé bien au-dessous du point d'ébullition de leurs solutions. Les éléments soufre et sélénium sont isomorphes, au moins dans un système, si même ils ne sont pas isodimorphes : mais ils sont hétéromorphes avec le tellure qui appartient au système rhomboédrique. L'isomorphisme du soufre et de l'oxygène dans leurs combinaisons n'est pas nettement établi. La plupart des sulfures métalliques, cependant, cristallisent dans le système régulier et sont par conséquent isomorphes avec les oxydes correspondants. En outre, le sulfate et le thiosulfate de sodium $NaSO^4.10H^2O$ et $Na^2SSO^3,10H^2O$ paraissent aussi être isomorphes. Les pesanteurs spécifiques du soufre, du sélénium et du tellure sont 2,0, 4,3, 6,2 c'est-à-dire qu'elles forment une série croissante régulière. On remarque des gradations analogues dans les points de fusion de ces trois éléments 120°, 211°,5 et 500°, ainsi que dans leurs points d'ébullition. Le tellure, qui est le terme extrême, représente le métal de la série. Il faut remarquer en outre que le sélénium n'est pas tout à fait dépourvu de propriétés métalliques et qu'il forme la liaison entre le soufre et le tellure.

L'oxygène et le soufre, et probablement aussi le sélénium et le tellure, se combinent encore à l'hydrogène, ou à ses analogues, dans un ou plusieurs autres rapports que celui de l'eau et de l'hydrogène sulfuré.

Cl^2S	H^2S	K^2S	BaO	H^2O	Cl^2O
Cl^2S^2	H^2S^2	K^2S^2	BaO^2	H^2O^2	»
»	»	K^2S^3	K^2O^5	H^2O^3(?)	Cl^2O^5
»	»	K^2S^4	»	»	Cl^2O^4
»	»	K^2S^5	»	»	»

Les premiers hydrures de soufre, de sélénium et de tellure, ainsi que leurs dérivés, se combinent, comme nous l'avons vu plus haut, avec l'oxygène pour former des séries de composés analogues. Un seul ou les deux atomes d'hydrogène de ces combinaisons peuvent être remplacés par leur équivalent de métal ; en d'autres termes, ces hydrures et leurs dérivés sont bibasiques :

H^2S	H^2Se	H^2Te
Cl^2SO	Cl^2SeO	Et^2TeO
Cl^2SO^2	Cl^2SeO^2(?)	Cl^2TeO^2
H^2SO^3	H^2SeO^3	H^2TeO^3
H^2SO^4	H^2SeO^4	H^2TeO^4

Digitized by Google

Les oxydes ou anhydrides correspondants du soufre, du sélénium et du tellure, ont des formules concordantes et offrent de grandes analogies de propriétés chimiques :

SO^2	SeO^2	TeO^2
SO^3	SeO^3	TeO^3

Ils s'unissent tous à l'eau pour former des acides bibasiques ; les anhydrides sulfureux, sélénieux, tellureux sont facilement volatils ; tandis que les anhydrides sulfurique, sélénique et tellurique se décomposent au rouge, en abandonnant de l'oxygène. Les acides sulfureux, sélénieux et tellureux sont immédiatement décomposés par l'hydrogène sulfuré, en précipitant les sulfures correspondants aux anhydrides. Les acides sulfurique, sélénique et tellurique, au contraire, ne sont pas décomposés par cet agent, ou ne le sont que lentement, et sont en général très-stables, sauf à des températures élevées. Leurs solutions dissolvent le zinc qui y prend la place de l'hydrogène, tandis que les solutions des acides sulfureux, sélénieux et tellureux sont réduites par ce métal.

Les combinaisons analogues du soufre, d'un côté, et de l'oxygène, de l'autre, sont très-nombreuses et très-diverses :

Carbonate de sodium. . .	Na^2CO^3	Sulfocarbonate de sodium . .	Na^2CS^3
Éther (oxyde d'éthyle). .	$C^4H^{10}O$	Sulfure d'éthyle.	$C^4H^{10}S$
Cyanate de potassium. . .	CAzKO	Sulfocyanate de potassium . .	CAzKS
Oxyde de sélénium . . .	SeO^2	Sulfure de sélénium.	SeS^2
Oxyde d'azote.	AzO	Sulfure d'azote	AzS
Oxyulfure d'antimoine. .	Sb^2OS^2	Sulfure d'antimoine.	Sb^2S^3
Antimoniate de sodium. .	Na^3SbO^4	Sulfantimoniate de sodium. .	Na^3SbS^4
Phosphate de potassium. . .	K^3PO^4	Sulfoxyphosphate de potassium	K^3PO^3S

A beaucoup de ces combinaisons correspondent des combinaisons du sélénium et du tellure

CAzKO	Cyanate (oxycyanate).	$C^4H^{10}O$	Éther (oxyde d'éthyle).
CAzKS	Sulfocyanate.	$C^4H^{10}S$	Sulfure d'éthyle.
CAzKSe	Séléniocyanate.	$C^4H^{10}Se$	Séléniure d'éthyle.
		$C^4H^{10}Te$	Tellurure d'éthyle.

200. Les relations entre ce groupe et le groupe précédent, celui du chlore, ne sont pas nettement définies. Le chlore déplace l'hydrogène par substitution ; mais, les combinaisons binaires mises à part, nous connaissons peu de corps dans lesquels l'oxygène ou le soufre remplacent directement l'hydrogène ou le chlore. Il existe cependant une série de combinaisons qu'on peut supposer être formées par de sem-

Digitized by Google

blables substitutions; dans lesquelles, par conséquent, 2 atomes de chlore ou d'hydrogène sont remplacés par 1 atome d'oxygène ou de soufre, par exemple :

Alcool.	C^2H^6O	Acide acétique	$C^2H^4O^2$
Chlorure de triéthylstibine .	$SbEt^3Cl^2$	Sulfure de triéthylstibine. . .	$SbEt^3S$
Pentachlorure de phosphore.	PCl^5	Oxychlorure de phosphore . .	$POCl^3$

Il existe en outre un grand nombre de chlorures et d'oxydes correspondants, renfermant le même nombre d'atomes de chlore ou d'oxygène, mais dans lesquels les nombres d'atomes des autres éléments sont dans le rapport de 1 à 2.

Chlorure de potassium. . . .	KCl	Oxyde de potassium.	K^2O
Trichlorure d'arsenic . . .	$AsCl^3$	Anhydride arsénieux.	As^2O^3
Pentachlorure de phosphore. .	PCl^5	Anhydride phosphorique. . . .	P^2O^5
Chlorure cuivreux.	CuCl	Oxyde cuivreux.	Cu^2O

Ces deux dernières combinaisons sont isomorphes et cristallisées dans le système régulier. En outre, l'iode et le soufre cristallisent tous deux en octaèdres aigus appartenant au système rhomboïdal. Le métal manganèse forme un trait d'union remarquable entre ces deux familles. Ce métal se comporte à la fois comme le chlore et comme le soufre, et les sulfates et les manganates correspondants, les perchlorates et les permanganates sont isomorphes :

Perchlorate de potassium. .	$KClO^4$	Sulfate de potassium. . . .	K^2SO^4
Permanganate de potassium. .	$KMnO^4$	Manganate de potassium. . .	K^2MnO^4

L'acide sulfurique correspond, dans la série du soufre, à l'acide perchlorique dans la série du chlore. Tous deux renferment 1 atome de radical, l'un du soufre, l'autre du chlore, qui leur donnent leur caractère spécial. Tous deux renferment 4 atomes de chlore ; mais tandis que l'acide perchlorique ne renferme que 1 atome ou 1 volume d'hydrogène, l'acide sulfurique en renferme 2 ; et cette différence de composition établit une grande différence entre les propriétés de ces deux acides. L'acide perchlorique ne renferme que 1 atome d'hydrogène remplaçable par un métal, il ne peut donc donner lieu qu'à une seule classe de sels et une seule classe d'éthers, le perchlorate de potassium et le perchlorate d'éthyle $KClO^4$ et $EtClO^4$, par exemple. L'acide sulfurique, par contre, renferme 2 atomes d'hydrogène métallique ; il donne en conséquence des sels acides, $KHSO^4$, des sels neutres K^2SO^4 et des sels doubles $KNaSO^4$: des éthers acides $EtHSO^4$, des éthers neutres Et^2SO^4, des éthers mixtes $EtMeSO^4$ et des sels correspondants aux éthers acides $EtKSO^4$.

Digitized by Google

Le peroxyde et le persulfure d'hydrogène sont des molécules binaires HO.HO et HS.HS. Mais il n'est pas possible de comparer HO ou HS à HCl. Cette dernière formule représente une molécule complète, les autres ne répresentent que des demi-molécules. HO possède beaucoup des propriétés du chlore et, comme on l'a déjà fait remarquer, il peut se substituer au chlore et être remplacé par cet halogène. Il est très-souvent avantageux, surtout dans la comparaison des hydrates et des chlorures de considérer HO comme remplaçant le chlore, et de l'introduire comme tel dans les formules : ainsi $(C^2H^5)Cl$ chlorure de méthyle, $(C^2H^5)HO$, hydrate de méthyle.

201. Si l'on compare l'eau et l'acide chlorhydrique, on remarque que, tandis que dans l'acide chlorhydrique le remplacement de l'hydrogène ne peut s'effectuer qu'en une seule fois, dans l'eau, cette substitution a deux degrés. Ainsi, le sodium en agissant sur l'acide chlorhydrique ne peut donner que du chlorure de sodium, NaCl, tandis qu'en agissant sur l'eau, il peut donner d'abord l'hydrate de sodium NaHO, puis de l'oxyde de sodium Na^2O. Si nous représentons l'eau par la formule ternaire $\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O$, il est clair que l'on pourra représenter de même les molécules constituées d'une manière semblable, par exemple :

$$\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O,\ \left.\begin{matrix}K\\K\end{matrix}\right\}O,\ \left.\begin{matrix}K\\Cl\end{matrix}\right\}O,\ \left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}O,\ \left.\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right\}O,\ \left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}S,\ \left.\begin{matrix}K\\K\end{matrix}\right\}S,\ \left.\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right\}S,\ \text{etc.}$$

On peut également rapporter au type eau des corps d'une constitution beaucoup plus complexe que celle des corps que nous venons de représenter, lorsque l'on ne considère que les réactions de ces corps analogues aux réactions de l'eau ou de ses dérivés par substitution élémentaire. L'alcool et l'acide azotique, par exemple, peuvent éprouver des transformations qui n'ont aucune analogie avec les réactions de l'eau, mais ils sont aussi susceptibles de donner lieu à des réactions tout à fait semblables à celles que produit l'eau dans les mêmes circonstances ; et lorsqu'on n'a à considérer que cette dernière classe de réactions, dont nous donnons plus loin des exemples, il est très-avantageux de formuler ces corps suivant le type eau :

$$\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O + Na = \left.\begin{matrix}Na\\H\end{matrix}\right\}O + H \qquad 3\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O + PCl^5 = H^5PO^5 + 3HCl$$

$$\left.\begin{matrix}H\\AzO^2\end{matrix}\right\}O + Na = \left.\begin{matrix}Na\\AzO^2\end{matrix}\right\}O + H \qquad 3\left.\begin{matrix}H\\AzO^2\end{matrix}\right\}O + PCl^5 = H^5PO^5 + 3AzO^2Cl$$

$$\left.\begin{matrix}H\\C^2H^5\end{matrix}\right\}O + Na = \left.\begin{matrix}Na\\C^2H^5\end{matrix}\right\}O + H \qquad 3\left.\begin{matrix}H\\C^2H^5\end{matrix}\right\}O + PCl^5 = H^5PO^5 + 3C^2H^5Cl$$

En vertu de cette convention, on peut rapporter tous les alcools mo-

Digitized by Google

noatomiques, les acides oxygénés monoatomiques et leurs sels, au type eau $\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O$ dans lequel l'hydrogène est remplacé en tout ou en partie par un élément ou par un groupe d'éléments jouant le rôle de radical monoatomique, que nous désignerons par x', ou dans lequel les 2 atomes d'hydrogène sont remplacés par 1 élément ou par 1 radical x'' diatomique :

Acide azotique.	Anhydride azotique.	Azotate d'éthyle.	Azotate de potassium.	Oxyde de calcium.
$\left.\begin{matrix}(AzO^2)'\\H'\end{matrix}\right\}O$	$\left.\begin{matrix}(AzO^2)'\\(AzO^2)'\end{matrix}\right\}O$	$\left.\begin{matrix}(AzO^2)'\\(C^2H^5)'\end{matrix}\right\}O$	$\left.\begin{matrix}(AzO^2)'\\K'\end{matrix}\right\}O^2$	$Ca''.O$
Alcool.	**Éther.**	**Éther éthyl-méthyliq.**	**Éthylate de potassium.**	**Oxyde d'éthylène.**
$\left.\begin{matrix}(C^2H^5)'\\H'\end{matrix}\right\}O$	$\left.\begin{matrix}(C^2H^5)'\\(C^2H^5)'\end{matrix}\right\}O$	$\left.\begin{matrix}(C^2H^5)'\\(CH^3)'\end{matrix}\right\}O$	$\left.\begin{matrix}(C^2H^5)'\\K'\end{matrix}\right\}O$	$(C^2H^4)''.O$

Toutes les combinaisons diatomiques, hydrates, oxydes, alcools, acides et sels, peuvent de même être rapportées au type condensé $\left.\begin{matrix}H^2\\H^2\end{matrix}\right\}O$ dans lequel 2 atomes d'hydrogène sont remplacés par x'' et les deux autres par x'' ou par $2x'$, ou les 4 atomes d'hydrogène à la fois, par x^{IV}.

Acide sulfurique.	Glycol.	Acide carbonique.
$\left.\begin{matrix}(SO^2)''\\H^2\end{matrix}\right\}O^2$	$\left.\begin{matrix}(C^2H^4)''\\H^2\end{matrix}\right\}O^2$	$\left.\begin{matrix}(CO)''\\H^2\end{matrix}\right\}O^2$
Sulfate acide de potassium.	**Glycol monoacétique.**	**Carbonate acide de potassium.**
$\left.\begin{matrix}(SO^2)''\\KH\end{matrix}\right\}O^2$	$\left.\begin{matrix}(C^2H^4)\\H(C^2H^3O)'\end{matrix}\right\}O^2$	$\left.\begin{matrix}(CO)''\\KH\end{matrix}\right\}O^2$
Sulfate de potassium.	**Glycol diacétique.**	**Carbonate de potassium.**
$\left.\begin{matrix}(SO^2)''\\K^2\end{matrix}\right\}O^2$	$\left.\begin{matrix}(C^2H^4)''\\2(C^2H^3O)'\end{matrix}\right\}O^2$	$\left.\begin{matrix}(CO)''\\K^2\end{matrix}\right\}O^2$
Acide éthylsulfurique.	**Hydrate de stannosum.**	**Acide oxalique.**
$\left.\begin{matrix}(SO^2)''\\H(C^2H^5)'\end{matrix}\right\}O^2$	$\left.\begin{matrix}Sn''\\H^2\end{matrix}\right\}O^2$	$\left.\begin{matrix}(C^2O^2)''\\H^2\end{matrix}\right\}O^2$
Éthylsulfate de potassium.	**Oxyde stannique.**	**Acide éthyloxalique.**
$\left.\begin{matrix}(SO^2)\\K(C^2H^5)'\end{matrix}\right\}O^2$	$Sn^{IV}.O^2$	$\left.\begin{matrix}(C^2O^2)''\\H.(C^2H^5)'\end{matrix}\right\}O^2$
Sulfate d'éthyle.	**Sulfate stanneux.**	**Oxalate d'éthyle.**
$\left.\begin{matrix}(SO^2)''\\2(C^2H^5)'\end{matrix}\right\}O^2$	$\left.\begin{matrix}(SO^2)''\\Sn''\end{matrix}\right\}O^2$	$\left.\begin{matrix}(C^2O^2)''\\2(C^2H^5)'\end{matrix}\right\}O^2$

Tous les hydrates, oxydes, alcools, éthers et acides triatomiques, ainsi que leurs sels, peuvent de même être représentés d'après le type condensé triple $\left.\begin{matrix}H^5\\H^5\end{matrix}\right\}O^5$ dans lequel H^5 est remplacé par x''' ou par $(xx)'''$ et les trois autres aussi par x''' ou $(xx)'''$ ou par $x'' + x'$ ou par $3x'$; ou

Digitized by Google

enfin dans lequel tous les atomes d'hydrogène sont simultanément remplacés par un radical hexatomique x^{VI} ou $(xx)^{VI}$

Acide phosphorique. $\left.\begin{matrix}(PO)''' \\ H^3\end{matrix}\right\}O^3$

Anhydride phosphorique. $\left.\begin{matrix}(PO)''' \\ (PO)'''\end{matrix}\right\}O^3$

Phosphate stanneux. $\left.\begin{matrix}(PO)''' \\ HSn''\end{matrix}\right\}O^3$

Phosphate dipotassique. $\left.\begin{matrix}(PO)''' \\ HK^2\end{matrix}\right\}O^3$

Acide éthylphosphorique. $\left.\begin{matrix}(PO)''' \\ H^2(C^2H^5)'\end{matrix}\right\}O^3$

Phosphate d'éthyle. $\left.\begin{matrix}(PO)''' \\ 3(C^2H^5)'\end{matrix}\right\}O^3$

Glycérine. $\left.\begin{matrix}(C^3H^5)''' \\ H^3\end{matrix}\right\}O^3$

Monoacétine. $\left.\begin{matrix}(C^3H^5)''' \\ H^2(C^2H^3O)'\end{matrix}\right\}O^3$

Diacétine. $\left.\begin{matrix}(C^3H^5)''' \\ H.2(C^2H^3O)'\end{matrix}\right\}O^3$

Triacétine. $\left.\begin{matrix}(C^3H^5)''' \\ 3(C^2H^3O)'\end{matrix}\right\}O^3$

Oxalate de glycérine. $\left.\begin{matrix}(C^3H^5)''' \\ H(C^2O^2)''\end{matrix}\right\}O^3$

Phosphate de glycérine. $\left.\begin{matrix}(C^3H^5)''' \\ (PO)'''\end{matrix}\right\}O^3$

Hydrate de bismuth. $\left.\begin{matrix}Bi''' \\ H^3\end{matrix}\right\}O^3$

Oxyde de bismuth. $\left.\begin{matrix}Bi''' \\ Bi'''\end{matrix}\right\}O^3$

Azotate de bismuth. $\left.\begin{matrix}Bi''' \\ 3(AzO^2)'\end{matrix}\right\}O^3$

Oxyde ferrique. $Ffe^{VI}\ O^3$

Phosphate mercureux. $\left.\begin{matrix}(PO)''' \\ 3Hg'\end{matrix}\right\}O^3$

Sulfoxyphosphate de potassium. $\left.\begin{matrix}(PS)''' \\ K^3\end{matrix}\right\}O^3$

On peut par des formules analogues rapporter les combinaisons tétratomiques, pentatomiques, etc., à d'autres types condensés, quadruples, quintuples, etc.

Digitized by Google

CHAPITRE IV

202. Éléments qui se combinent à 3 atomes ou 3 volumes d'hydrogène ou d'éléments monoéquivalents, tels que le chlore, etc. Ces éléments sont l'azote, le phosphore, l'arsenic, l'antimoine et le bismuth. L'atome de ces éléments *équivaut*, en général, à 3 atomes d'hydrogène.

I. AZOTE.

SYMBOLE Az (ou N). — POIDS ATOMIQUE, 14. — DENSITÉ, 14. — VOLUME DE L'ATOME □.

203. L'azote (ou nitrogène) existe en grande quantité, à l'état de liberté, dans l'air atmosphérique qui est un simple mélange renfermant dans 100 volumes, environ de 78 volumes d'azote, 20,5 volumes d'oxygène 1,5 volume de vapeur d'eau, 0,05 volume d'acide ou anhydride carbonique et des traces de quelques autres gaz ou vapeurs. Quoique doué, à l'état de liberté, d'une activité très-faible, l'azote entre néanmoins dans la constitution de corps très-intéressants et d'une haute importance. Combiné avec l'hydrogène, il forme l'ammoniaque ; avec l'oxygène et l'hydrogène, l'acide azotique ; avec le carbone, le cyanogène. Uni à la fois au carbone et à l'hydrogène, et souvent encore à d'autres éléments, il forme toute une légion de composés connus sous le nom d'alcaloïdes naturels et artificiels, tels que la quinine, la strychnine, l'aniline, etc. Enfin, la plupart des matières colorantes organiques renferment de l'azote qui forme aussi un des éléments constituants d'une classe très-nombreuse de principes immédiats animaux et végétaux parmi lesquels se trouvent l'albumine, la fibrine, la caséine, le gluten, la gélatine, etc. L'azote fut découvert en 1772 par Rutherford, et

Digitized by Google

Lavoisier constata peu après que l'air atmosphérique est composé de gaz oxygène et azote ; ce fut lui qui donna son nom à l'azote, à cause de son inaptitude à entretenir la vie (ἀ-ζωή). Plus tard Chaptal désigna cet élément sous le nom de nitrogène, comme formant un des principes constituants du salpêtre ou nitre, de l'acide azotique ou nitrique, etc.

204. Il existe beaucoup d'agents chimiques qui possèdent la propriété d'enlever à l'air, à la température ordinaire, ou à l'aide de la chaleur, l'oxygène qu'il contient, ainsi que la vapeur d'eau et l'acide carbonique, et qui permettent ainsi d'isoler l'azote à l'état de pureté. On absorbe généralement l'acide carbonique par de l'hydrate de calcium ou de potassium, ce dernier à l'état solide ou, le plus souvent, en solution concentrée ; quant à la vapeur d'eau, on l'enlève très-facilement par la chaux anhydre, l'hydrate de potassium solide, le chlorure de calcium ou l'acide sulfurique. Ce dernier est souvent employé à l'état de ponce sulfurique (pierre ponce imbibée d'acide). Parmi les nombreux agents qu'on peut employer pour priver l'air d'oxygène, les plus importants sont le phosphore, qui absorbe lentement l'oxygène à froid et très-rapidement par sa combustion vive ; le cuivre très-divisé, ou le fer, qui s'oxydent au rouge sombre ; le cuivre en présence d'ammoniaque ou d'un acide (chlorhydrique ou sulfurique) ; certains sulfures ou sulfhydrates, tels que ceux de cuivre, de fer, de potassium et de sodium ; l'oxyde azotique humide (bioxyde d'azote) qui s'unit à l'oxygène pour donner les acides azoteux et azotique que l'eau enlève très-aisément. Quant à l'excès d'oxyde azotique ajouté, il peut être absorbé par du sulfate ferreux. Enfin, les solutions alcalines d'acide pyrogallique, le charbon de bois humide ou la sciure de bois absorbent également l'oxygène d'une manière complète ; on a aussi employé quelquefois certains animaux vivants, par exemple les limaces.

α. On peut facilement retirer l'azote de l'air atmosphérique par un des procédés suivants : 1° On dispose sur la cuve à eau une petite capsule dans laquelle on place quelques fragments de phosphore ; après avoir mis le feu au phosphore, on recouvre la capsule d'une grande cloche dont les bords plongent dans l'eau. Le gaz qui reste est de l'azote mélangé de traces de gaz acide carbonique, de vapeurs d'eau et de fumées d'acides phosphoreux et phosphorique : on se débarrasse de ces deux derniers par un lavage à l'eau. Si l'on dispose quelques baguettes de phosphore dans une atmosphère limitée d'air, pendant quelques heures, l'oxygène est également absorbé peu à peu, et il ne reste que de l'azote.

2° On fait passer, à l'aide d'un gazomètre, un courant d'air sur des fragments de potasse pour le priver de l'anhydride carbonique et de la

Digitized by Google

vapeur d'eau qu'il renferme, puis à travers un tube chauffé au rouge et renfermant du cuivre métallique très-divisé obtenu en réduisant l'oxyde de cuivre par l'hydrogène.

3° A l'aide d'un gazomètre, on fait passer de l'air à travers un grand flacon rempli de sciure de bois humide et de sulfure de fer obtenu en traitant par l'hydrogène sulfuré de l'oxyde de fer précipité. L'air qui sort de ce flacon est à peu près entièrement privé d'oxygène ; on le fait passer, à sa sortie, par un système de quatre tubes en U dont les deux premiers renferment une solution d'acide pyrogallique dans de la potasse, pour absorber l'acide carbonique et les dernières traces d'oxygène ; et les deux derniers, de l'acide sulfurique concentré pour dessécher le gaz. Cette méthode est très-pratique, parce qu'on peut facilement régénérer le sulfure de fer qui se trouve dans le flacon en y faisant passer, après qu'il a servi, un courant d'hydrogène sulfuré.

β. L'azote peut également être obtenu par la décomposition de ses combinaisons avec l'oxygène et l'hydrogène : 1° Lorsqu'on fait bouillir une solution concentrée d'azotite d'ammonium, ce sel se décompose en eau et azote $AzH^4AzO^2 = 2H^2O + Az^2$. Mais, comme l'azotite d'ammonium est un sel difficile à préparer, on peut le remplacer dans la pratique par un mélange de sel ammoniac et d'azotite de potassium :

$$AzH^4Cl + KAzO^2 = KCl + AzH^4AzO^2$$

Le gaz que l'on obtient ainsi est tout à fait pur. On peut se procurer l'azotite de potassium en dirigeant dans une solution de potasse le gaz anhydride azoteux obtenu par l'action de l'acide azotique sur l'amidon, jusqu'à ce que la liqueur soit devenue acide. Cette solution se conserve longtemps sans altération : pour s'en servir, il suffit de la mélanger avec trois fois son volume d'une solution concentrée de sel ammoniac.

2° L'azotate d'ammonium et le sel ammoniac secs étant chauffés ensemble donnent également de l'azote, mais comme il y a en même temps du chlore mis en liberté, il faut absorber celui-ci par de la potasse ou de la chaux caustique :

$$2(AzH^4.AzO^3) + AzH^4Cl = 6H^2O + Cl + 5Az.$$

3° On peut encore retirer l'azote de l'azotate d'ammonium en plongeant du zinc métallique dans ce sel maintenu en fusion.

4° On peut aussi préparer l'azote en chauffant vers 130° de l'acide sulfurique saturé de gaz oxyde azotique auquel on ajoute du sulfate d'ammonium.

Digitized by Google

5° En faisant passer un courant de chlore dans une solution d'ammoniaque ; il faut seulement avoir soin dans cette opération de maintenir l'ammoniaque en excès, pour éviter la formation du chlorure d'azote, corps très-explosible ; il faut en outre traiter le gaz par de l'acide sulfurique pour lui enlever l'ammoniaque qu'il entraîne :

$$4AzH^3 + Cl^3 = Az + 3AzH^4Cl.$$

6° En chauffant doucement de la chair musculaire, ou des corps analogues, avec de l'acide azotique étendu ; il faut faire passer le gaz à travers une solution de sulfate ferreux pour absorber la petite quantité de bioxyde d'azote qui se forme en même temps.

205. L'azote est un gaz incolore, non condensable ; il est plus léger que l'air, dans le rapport de 97,13 à 100. Il est insipide et inodore et n'a aucune influence sur les couleurs végétales. Il est peu soluble dans l'eau. 100 volumes d'eau, à la température de 15°, ne dissolvent que 1 volume 1/2 de gaz azote. Il est incombustible et incapable d'entretenir la combustion. Il n'entretient pas non plus la respiration ; mais comme il n'exerce aucune action spéciale sur les fonctions de la respiration, on peut le respirer sans inconvénient à l'état de pureté, pendant quelques instants ; car, mélangé à ce dernier gaz, il est comme on sait, constamment inspiré dans l'acte de la respiration. Le rôle que joue l'azote dans l'air, par rapport aux phénomènes de la combustion et de la respiration, paraît n'être que de diluer l'oxygène pour atténuer l'action de ce dernier agent qui, sans ce mélange, serait beaucoup trop énergique. Le bore, ainsi que le titane, le tantale, le tungstène, le magnésium et probablement encore quelques autres métaux se combinent directement à l'azote, même avec ignition. Mais, sauf dans ces rares exemples, l'azote ne manifeste qu'une activité chimique très-lente. Lorsque l'on fait passer une série d'étincelles électriques dans un mélange d'oxygène et d'azote, en présence d'une solution d'alcali caustique, la combinaison se fait peu à peu et il se forme de l'azotate alcalin. Il se forme de même des traces d'acide azotique et d'azotate d'ammonium lorsqu'on brûle de l'hydrogène mélangé d'azote, dans une atmosphère d'oxygène ou d'air. En outre l'hydrogène naissant peut s'unir à l'azote libre pour former de l'ammoniaque. Lorsque l'on fait passer de l'azote ou de l'air sur un mélange de baryte et de charbon chauffé au rouge, l'azote se combine au charbon et il se forme du cyanure de baryum :

$$BaO + C^3 + Az^2 = Ba(CAz)^2 + CO.$$

Si après cela on fait passer de la vapeur d'eau sur ce cyanure de

Digitized by Google

baryum chauffé à 300°, il se forme de l'ammoniaque et du formiate barytique ; l'équation de cette décomposition est $Ba(CAz)^2 + 4H^2O = Ba(HCO^2)^2 + 2AzH^3$; seulement cette réaction est accompagnée de réactions secondaires qui donnent lieu encore à d'autres produits que le formiate de baryum. On a pu, dans certaines combinaisons renfermant plusieurs atomes d'hydrogène ou de chlore, substituer indirectement 1 atome d'azote à 3 atomes d'hydrogène ou de chlore.

Air atmosphérique.

206. L'air atmosphérique est constitué par un mélange d'azote et d'oxygène libres, en proportion à peu près constante ; il contient en outre, mais en proportion variable, de petites quantités de vapeur d'eau et d'acide carbonique, d'ammoniaque, d'hydrogène carboné et probablement de plusieurs autres composés gazeux. La composition de l'air atmosphérique a été établie pour la première fois, d'une manière générale, par Lavoisier, en 1777. Il avait fait bouillir, pendant plusieurs jours, du mercure en présence d'une quantité limitée d'air, jusqu'à ce que tout l'oxygène contenu dans cet air eût été absorbé. Le résidu gazeux, c'est-à-dire l'azote, ayant été alors mesuré, fut trouvé être les quatre cinquièmes du volume total de l'air. En chauffant ensuite, à une température voisine du rouge, la chaux mercurique (*), qui s'était formée, il en sépara l'oxygène qui avait été fixé et trouva que cet oxygène formait environ le cinquième de la quantité d'air qui avait servi à l'expérience. Presque à la même époque, Scheele établissait la composition de l'air atmosphérique en en absorbant l'oxygène à l'aide d'une solution de sulfure de potassium. Les déterminations de ce dernier indiquaient une proportion trop forte d'oxygène, tandis que Lavoisier l'avait trouvée un peu plus faible que ce qu'elle est en réalité. Priestley, qui déterminait l'absorption de l'oxygène par le gaz oxyde azotique, avait cru pouvoir conclure que sa proportion dans l'air est très-variable, tandis que Cavendish, en employant le même réactif, mais en opérant avec plus d'exactitude, démontra le premier avec certitude, en 1781, que le rapport de l'oxygène à l'azote, dans l'air, est invariable et que l'oxygène forme 20,8 pour 100 de l'air, en volumes, résultat numérique qui se trouve parfaitement d'accord avec les déterminations modernes les plus exactes.

207. Aujourd'hui on détermine très-rigoureusement la composition de l'air en absorbant l'oxygène à l'aide d'une balle de phosphore humide

(*) On appelait autrefois chaux métallique le produit de la calcination d'un métal à l'air.

Digitized by Google

ou d'un pyrogallate alcalin; mais les procédés les plus exacts, ceux qui ont servi à établir, de la manière la plus rigoureuse, la composition de l'air, sont les suivants :

α. Analyse eudiométrique. — A une quantité connue d'air, on ajoute une quantité d'hydrogène pur un peu plus faible mais exactement mesurée; on fait alors détoner le mélange gazeux dans l'eudiomètre, à l'aide de l'étincelle électrique, ce qui détermine la condensation de l'oxygène à l'état d'eau. On mesure alors exactement la contraction produite dans le mélange gazeux, contraction dont le tiers est dû à la condensation de l'oxygène existant primitivement dans le mélange; en d'autres termes, la quantité d'oxygène est déterminée par la formule

$$x = \frac{V + V' - V''}{3}$$

dans laquelle x représente la quantité d'oxygène ; V, le volume de l'air; V', le volume de l'hydrogène, et V'', le volume du mélange après l'explosion. Cette méthode est applicable à l'analyse de très-petites quantités d'air et elle est d'une grande exactitude lorsque l'on opère avec les eudiomètres de Bunsen, de Regnault, de Frankland ou de Williamson. Il faut nécessairement pour rendre les résultats comparables, opérer les différentes corrections de température, de pression, de tension de vapeur exigées par l'emploi de ces différents appareils. M. Regnault recueillit dans différents endroits, à la surface de la terre et à différentes altitudes, de l'air dans des ampoules de verre terminées par des tubes capillaires qu'il fermait à la lampe, après avoir introduit, dans l'ampoule, à l'aide d'un soufflet, l'air de la localité qu'il observait. La portion d'air ainsi enfermée dans l'ampoule, pouvait se conserver indéfiniment, sans altération, pour être ensuite analysée à loisir dans un laboratoire. Les rapports de l'oxygène à l'azote dans l'air, tels qu'ils résultent d'un grand nombre d'analyses eudiométriques faites par M. Regnault, sont exprimés par les nombres suivants :

	En volume.	En poids.
Oxygène	20,93	23,15
Azote.	79,07	76,87
	100,00	100,00

β. Analyse pondérale. — Ce procédé est celui qu'ont employé MM. Dumas et Boussingault; voici l'exposé sommaire de leur méthode. Un tube de verre peu fusible, muni à chacune de ses extrémités d'un robinet en cuivre, fut rempli de cuivre très-divisé, obtenu par réduction de l'oxyde de cuivre en le calcinant dans un courant d'hydrogène. Ce tube

Digitized by Google

fut pesé, après qu'on y eut fait le vide. A l'une des extrémités de ce tube se trouvait adapté un ballon de verre, de 16 à 20 litres de capacité, dont on avait également déterminé le poids après l'avoir privé d'air. A l'autre extrémité s'adaptait une série de tubes en U et de boules de Liebig; les plus rapprochés du tube de verre renfermaient de la ponce sulfurique; les suivants, de la potasse solide ou en solution concentrée. Le cuivre métallique renfermé dans le tube fut alors chauffé au rouge, et les robinets furent ouverts avec précaution, de manière à déterminer un courant lent d'air à travers les tubes à potasse et à acide sulfurique et à travers le tube rempli de cuivre, afin de le priver en premier lieu de son acide carbonique et de sa vapeur d'eau, puis de son oxygène, de telle sorte qu'il n'arrivât dans le ballon vide que du gaz azote pur. L'opération terminée, l'augmentation de poids éprouvée à la fois par le ballon et par le tube rempli de cuivre indiquait le poids de l'air sur lequel on avait expérimenté, et l'augmentation de poids subie par le tube rempli de cuivre métallique, et déterminée après y avoir de nouveau fait le vide, indiquait la quantité d'oxygène absorbé par le cuivre et contenu primitivement dans l'air qui avait traversé l'appareil. En suivant ce procédé, MM. Dumas et Boussingault sont arrivés aux résultats suivants, concernant la composition de l'air :

	En poids.		En volume.
Oxygène	23,00	. . . . .	20,80
Azote.	77,00	. . . . .	79,20
	100,00		100,00

208. La présence de la vapeur d'eau dans l'air est facile à constater, ainsi que celle de l'acide ou anhydride carbonique. Un vase rempli de glace ou d'un mélange réfrigérant se recouvre rapidement à l'extérieur d'humidité ou de glace lorsqu'on l'expose à l'air. Les sels déliquescents tels que l'azotate de cuivre, le chlorure de calcium, tendent à se liquéfier lorsqu'ils sont abandonnés à l'air libre. Lorsqu'on laisse de l'acide sulfurique concentré dans un vase ouvert, pendant quelques jours, il double quelquefois de volume par suite de l'absorption de la vapeur d'eau contenue dans l'atmosphère. D'autre part, lorsqu'on fait passer un courant d'air à travers de l'eau de baryte, de l'eau de chaux, ou d'une dissolution d'acétate basique de plomb, ou lorsque ces liquides sont simplement exposés à l'air, ils deviennent plus ou moins rapidement troubles par suite de la formation des carbonates insolubles correspondants. Pour déterminer la proportion de vapeur d'eau et d'acide carbonique contenus dans l'air, on fait passer, à l'aide d'un aspirateur, une quantité déterminée d'air à travers une série de tubes

Digitized by Google

en U, qu'on a pesés. Une partie de ces tubes renferme de la ponce sulfurique, une autre partie contient de la potasse pour absorber l'anhydride carbonique, enfin cette série se termine par un tube renfermant de la ponce sulfurique destinée à retenir l'eau entraînée par l'air en traversant la potasse. L'augmentation de poids éprouvée par les tubes à acide sulfurique indique la proportion de vapeur d'eau contenue dans l'air qui a traversé l'appareil, et l'augmentation de poids des tubes à potasse et du dernier tube à acide sulfurique donne la quantité d'anhydride carbonique. La proportion de vapeur d'eau contenue dans l'air est extrêmement variable; la proportion moyenne peut en être évaluée à 1,5 volume pour 100. Quant à l'anhydride carbonique il existe en moyenne, dans l'air libre, dans la proportion de 0,04 pour 100, en volumes; mais cette proportion varie entre 0,03 et 0,06 pour 100.

On doit à M. Pettenkofer une méthode très-exacte et fort commode pour déterminer la proportion d'acide carbonique contenu dans l'atmosphère. On agite un volume déterminé d'air, 4 à 5 litres suffisent, avec une quantité connue d'eau de chaux ou d'eau de baryte dont on connaît le titre, c'est-à-dire la valeur en chaux ou en baryte. Une partie de la chaux est alors précipitée par l'acide carbonique contenu dans l'air; on évalue la richesse de ce précipité en déterminant la quantité de chaux restée libre, à l'aide d'une solution titrée d'acide oxalique.

La proportion de vapeur d'eau contenue dans l'air peut être déterminée, non-seulement à l'aide du procédé indiqué plus haut, mais encore à l'aide de certains appareils que l'on a nommés hygromètres ou de psychromètres; l'un de ces appareils, celui d'August, consiste en un thermomètre, dont la boule est toujours maintenue humide, et disposé à côté d'un thermomètre ordinaire. Toutes choses égales d'ailleurs, la rapidité de l'évaporation qui se fait sur la boule du thermomètre, et par conséquent l'abaissement de température indiqué par ce thermomètre, dépend de la quantité d'humidité contenue dans l'air.

L'hygromètre condensateur consiste, dans sa forme la plus simple, en un thermomètre dont la boule est en partie enveloppée de mousseline. En humectant cette mousseline avec de l'éther, la température du thermomètre s'abaisse et peu à peu la portion libre de la boule se recouvre d'une rosée; on observe soigneusement la température indiquée par le thermomètre au moment où cette rosée se forme et puis au moment où elle disparaît; la moyenne de ces deux températures est ce que l'on nomme le *point de rosée*. Plus la quantité de vapeur d'eau contenue dans l'air sera faible, plus le point de rosée sera bas, ou, en d'autres termes, plus il faudra abaisser la température du thermomètre et de l'air ambiant pour que la vapeur d'eau puisse se condenser.

Digitized by Google

La proportion d'ammoniaque contenue dans l'air est beaucoup trop faible pour pouvoir être déterminée par les moyens ordinaires. Sa présence peut cependant être reconnue très-facilement dans les eaux de pluie, surtout dans celles qui sont tombées après une longue sécheresse, ou dans les premières portions d'une pluie torrentielle. Lorsqu'on évapore à sec 10 à 20 litres d'eau de pluie légèrement acidulée, elle laisse un résidu qui est un sel ammoniacal d'où l'on peut facilement mettre l'ammoniaque en liberté, à l'aide de la chaux ou de la potasse. MM. Lawes et Gilbert, dans une série d'expériences faites en 1853-1854, en pleine campagne, à Rothamstead, ont trouvé que 1 grain d'ammoniaque est contenu, en moyenne, dans 14 gallons environ d'eau de pluie (soit environ 1 gramme par 100 litres d'eau). Mais l'eau de pluie qui tombe dans les villes renferme une plus forte proportion d'ammoniaque que celle qui tombe dans la campagne. Ainsi M. Barral a estimé que l'eau de pluie tombée à Paris pendant les cinq derniers mois de l'année 1851 renfermait une proportion trois fois et demie plus forte que celle indiquée par les expériences de MM. Lawes et Gilbert faites à Rothamstead. Les résultats auxquels est arrivé M. Boussingault s'accordent avec ceux de M. Barral pour les villes et avec ceux de MM. Lawes et Gilbert pour la campagne. L'ammoniaque trouvée dans l'eau de pluie provient évidemment de l'air. Les résultats des différents observateurs sur la proportion d'ammoniaque contenue ordinairement dans l'air ne s'accordent pas. M. Fresenius trouva environ $1^{p},3$ d'ammoniaque sur 10,000,000 parties d'air, tandis que M. Grœger en trouva $3^{p},3$; d'autres observateurs sont arrivés, les uns, à des chiffres beaucoup plus forts, les autres, à des chiffres beaucoup plus faibles.

La présence d'hydrogène carboné dans l'air a été démontrée par M. Boussingault. Ayant fait passer de l'air, parfaitement privé d'eau et d'acide carbonique, sur de l'oxyde de cuivre chauffé au rouge, il observa qu'il se formait une nouvelle quantité d'eau et d'acide carbonique et que le rapport du carbone et de l'hydrogène brûlés par l'oxyde de cuivre se trouvait être le même que dans le gaz des marais CH^{4}.

On a encore constaté dans l'air des traces de différents autres corps. C'est ainsi que l'air des grandes villes renferme très-souvent des traces d'acide sulfureux provenant de la combustion du charbon de terre ; les eaux de pluie de Londres et de Manchester ont, dit-on, toujours une réaction acide due à cette cause. On a aussi trouvé de l'acide sulfhydrique dans l'air de certaines localités. Il n'est pas rare de trouver de l'acide azotique dans les pluies d'orages. Les eaux de pluies recueillies dans le voisinage des côtes par un temps venteux renferment presque toujours du chlorure de sodium provenant d'une dispersion mécanique

Digitized by Google

de l'eau de mer dans l'atmosphère. L'air paraît également renfermer d'habitude des traces de matières organiques, car lorsque l'on agite une solution étendue d'azotate d'argent avec une grande quantité d'air qu'on renouvelle plusieurs fois, il s'y manifeste, quand on l'expose au soleil, un trouble rouge violet qui n'est dû ni à du chlore ni à du soufre. Lorsqu'on suspend à l'air un ballon rempli de glace, il se recouvre extérieurement de vapeur d'eau condensée et il n'est pas rare que cette eau devienne trouble, putride et ammoniacale. M. Angus Smith a fait connaître un procédé pour connaître la quantité de matières organiques en suspension dans l'air ; il consiste à observer la quantité d'air nécessaire pour décolorer une quantité donnée d'une dissolution titrée de permanganate de potassium. Il est très-douteux que les miasmes et les émanations contagieuses soient réellement des principes volatils ; M. Graham a fait observer avec raison que la volatilité d'un corps suppose une certaine simplicité de composition, et une molécule constituée par un nombre très-restreint d'atomes, simplicité que ne paraissent pas comporter les corps organisés. Il est plus probable que ces miasmes sont des corps solides, d'une organisation compliquée, qui se frayent un chemin dans l'atmosphère et y restent pendant quelque temps en suspension. La présence d'un voile devant la figure protége, dit-on, contre les émanations paludéennes, et il paraît bien avéré que les localités élevées, quoique dans le voisinage de contrées malsaines, sont plus ou moins préservées des épidémies, si même elles n'en sont tout à fait exemptes; ces considérations ont également conduit M. Boussingault à admettre que les émanations miasmatiques n'existent pas à l'état gazeux dans l'atmosphère, mais à l'état de corpuscules solides, plus denses que l'air et qui y restent en suspension.

209. L'air atmosphérique est un gaz incolore, inodore, sans saveur et qu'on n'est point parvenu à condenser. Sa densité, comparée à celle de l'hydrogène pris pour unité est égale à 14,44, D'après M. Regnault un litre d'air, privé d'eau et d'acide carbonique, pèse $1^{gr},293$, sous une pression de 760^{mm} et à la température de 0°. Dans les mêmes conditions de température et de pression, l'air pur est 770 fois plus léger que l'eau prise à son maximum de densité (*).

(*) M. Miller indique les chiffres suivants : 100 pouces cubes d'air sec ($1^{litre},640$), à 60° Fahrenheit (15° C.) et sous une pression de 30 pouces de mercure ($0^{m},762$) pèse, d'après les expériences de :

	grains.	grammes.
MM. Dumas et Boussingault. .	31,086	2,0114 (soit $1^{gr},2264$ par litre.)
Biot et Arago.	31,074	2,0105 (soit $1^{gr},2260$ par litre.)
Prout..	31,117	2,0133 (soit $1^{gr},2276$ par litre.)
Regnault..	30,935	2,0015 (soit $1^{gr},2204$ par litre.)

La moyenne de ces quatre déterminations, $31^{grains},05$, ($2^{gr},0090$, soit par litre $1^{gr},225$),

Digitized by Google

L'air atmosphérique, en raison de l'oxygène qu'il renferme, entretient la combustion et la respiration. L'action chimique essentielle de l'air est une action oxydante et, quoique cette action ne s'exerce en général que lentement, à la température ordinaire, elle est cependant capable de produire des effets considérables à cause de la grande masse de l'atmosphère. En outre, la vapeur d'eau qui existe toujours dans l'atmosphère exerce une action très-énergique, chimique et mécanique sur la décomposition des roches et sur d'autres phénomènes qui se passent à la surface de la terre.

La pression moyenne de l'atmosphère, au niveau de la mer, équivaut à celle d'une colonne de mercure de 760 millimètres. La densité de l'air décroît en progression géométrique, à mesure qu'on s'élève. Sa pression est réduite de moitié à une hauteur de 3,4 milles anglais (5470 mètres); pour une même augmentation de hauteur, sa pression diminue dans le même rapport, ainsi à une hauteur deux fois, trois fois,... plus forte, la pression devient le quart, le huitième... de ce qu'elle est au niveau de la mer. Il suit de là que la moitié de la masse de l'atmosphère de la terre est renfermée dans un espace de 3 1/2 milles anglais autour de la surface de la terre et que les trois quarts de l'air occupent une hauteur de 7 milles. L'atmosphère est très-probablement limitée dans son étendue, mais on pense qu'elle possède encore une densité appréciable à une hauteur de 45 milles anglais (environ 75 kilomètres).

La pression atmosphérique varie d'un endroit à l'autre, avec la hauteur au-dessus du niveau de la mer, et avec la latitude ; elle peut varier dans un même endroit sous l'influence de différentes circonstances, telles que les vents et plusieurs autres plus ou moins bien connues. En Angleterre, on regarde la pression atmosphérique moyenne, au niveau de la mer, comme égale à 15 livres par pouce carré ($1^{kgr},055$ par centimètre carré), équivalant au poids d'une colonne de mercure de 30 pouces de hauteur (762^{mm}) ou d'une colonne d'eau de 34 pieds ($10^{m},364$), de même section.

La température de l'atmosphère diminue également avec la hauteur. Dans les parties inférieures de l'atmosphère, cette diminution est de 1° centigrade pour chaque élévation de 5 à 600 pieds (de 150 à 180 mè-

se rapproche beaucoup de celle de Biot et Arago et s'accorde mieux avec la densité calculée d'un mélange d'oxygène et d'azote dans les proportions qui se rencontrent dans l'air. Un pied cube d'air dans les conditions ordinaires de température et de pression pèse, d'après Biot et Arago, 537 grains (soit $1^{gramme},23$ par litre), tandis que la moyenne des observations ci-dessus conduit au nombre 536,5; d'après M. Regnault, ce nombre serait égal à $534^{grains},5$. Il est 816 fois plus léger que l'eau à la même température, et environ 11,000 fois plus léger que le mercure.

Digitized by Google

tres) ; aussi rencontre-t-on sous chaque latitude des régions atmosphériques plus ou moins élevées où la température est toujours au-dessous de 0°. La limite des neiges éternelles, dans nos climats, est située à environ 6,000 pieds (18 à 1900 mètres) d'altitude ; sous l'équateur, cette hauteur est de 15,000 pieds environ (4500 mètres). Cette diminution de température qu'on observe à mesure qu'on s'éloigne du niveau de la mer tient principalement à la dilatation qu'éprouve l'air par suite de la diminution de pression, dilatation qui ne peut se faire qu'avec absorption d'une partie de la chaleur sensible de l'air. En outre, l'atmosphère doit surtout sa chaleur à son contact avec le sol, car la chaleur solaire traverse l'air, surtout l'air sec, sans éprouver la moindre absorption ; il ne s'échauffe donc pas sous l'influence directe de cette chaleur. Les changements locaux de température qu'éprouve l'atmosphère sont la cause principale des vents, l'air chaud s'élevant verticalement, en vertu de son expansion, tandis que l'air froid se précipite horizontalement dans l'espace laissé vide.

Comme la tension de la vapeur d'eau dépend de la température, la vapeur se condense et se dépose quand l'air se refroidit. L'air chaud qui s'est saturé de vapeur à la surface de la terre, s'élevant dans les couches supérieures, se refroidit par suite de la dilatation qu'il éprouve, et sa vapeur se condense pour former les nuages. Mais cette condensation d'humidité est accompagnée d'une élévation de température due à la chaleur latente mise en liberté, en sorte que cet air est plus chaud que l'atmosphère qui l'entoure, et qu'il continue à s'élever pour devenir de plus en plus rare, plus froid et plus sec. Il se dépose très-souvent de l'humidité au contact d'un air chaud, saturé de vapeur, avec la surface plus froide du sol. Ce phénomène se manifeste surtout par la rosée, qui ne se dépose que lorsque la surface de la terre s'est suffisamment refroidie par rayonnement. La quantité de pluie qui tombe en un endroit est en raison inverse de la hauteur au-dessus du sol à laquelle cette pluie est recueillie.

210. On a longtemps regardé le mélange d'oxygène et d'azote qui constitue l'air comme une combinaison chimique, à cause de la constance de sa composition en tout temps, en tout lieu et à toutes les hauteurs de l'atmosphère. Mais cette uniformité de composition s'explique suffisamment par d'autres causes, et cette ancienne manière de voir est en contradiction avec un grand nombre d'autres considérations. La constance de sa composition dans les différents localités s'explique très-bien par le pouvoir diffusif, c'est-à-dire par la propriété que possèdent les liquides, et surtout les gaz, de se mélanger d'une manière uniforme. C'est pour cette raison qu'un mélange de gaz de densités très-différentes

Digitized by Google

ne se sépare pas en couches disposées par ordre de densité, mais au contraire lorsque plusieurs gaz se trouvent disposés en couches suivant leur densité, ils se diffusent rapidement les uns dans les autres jusqu'à ce que le mélange ait acquis une homogénéité parfaite. Dalton a exprimé cette loi en disant qu'un gaz est comme le vide, pour un autre gaz ; en d'autres termes, dans tout mélange de gaz, chaque gaz s'étend dans tout l'espace dans lequel il est confiné et exerce une pression correspondante à l'élasticité qu'il a acquise par son expansion. Le résultat final sera donc le même, que l'on introduise un gaz x dans un espace vide ou dans le même espace occupé déjà par un gaz y. Dans les deux cas, le gaz x s'étend de manière à remplir tout l'espace qui lui est offert, et la pression totale sera augmentée de toute la force élastique que possède le gaz x dans son état de raréfaction. M. Graham a démontré expérimentalement que la rapidité de diffusion des gaz est inversement proportionnelle à la racine carrée de leur densité, résultat qui s'accorde parfaitement avec la loi de Dalton.

Indépendamment de cette diffusion, l'action des vents plus ou moins violents et des courants atmosphériques tend constamment à maintenir l'uniformité de composition de l'air sur toute la surface de la terre.

Si la composition de l'air ne varie pas avec le temps, cela tient en grande partie à la grande masse de l'atmosphère et aussi à l'équilibre amené par les fonctions de la vie animale et de la vie végétale. La respiration des animaux, la combustion des matériaux de chauffage et autres, absorbent l'oxygène de l'air, mais la quantité totale d'air vicié pendant un an par la respiration et par la combustion est infiniment petite par rapport à la grande masse de l'air, quelque énorme que soit le nombre par lequel il faudrait exprimer cette quantité. En admettant que l'atmosphère ait, dans toute son étendue, la densité qu'elle possède à la surface de la terre, elle formerait autour du globe une couche d'air d'une épaisseur d'environ 5 milles anglais, soit 8 kilomètres. Prévost a calculé que, dans un espace de cent ans, la respiration et la combustion ne diminuent que de $\frac{1}{7200}$ la quantité d'oxygène contenue dans l'air, proportion beaucoup trop faible pour pouvoir être accusée par l'analyse chimique. Mais la nature trouve dans le développement des végétaux un correctif qui maintient constamment invariable la composition de l'air. Sous l'influence de la lumière solaire, les plantes absorbent l'eau et l'acide carbonique produits par la respiration et par les phénomènes de combustion, retiennent dans leur organisme l'hydrogène et le carbone et restituent l'oxygène à l'air. L'aquarium de Waring-

Digitized by Google

ton met très-bien en évidence l'équilibre résultant des fonctions des animaux et des fonctions des végétaux ; on y voit les animaux vivre de ce que rejettent les plantes, et celles-ci prospérer en utilisant les principes élaborés dans la vie animale ; l'oxygène absorbé par les animaux est restitué par les plantes, tandis que l'acide carbonique produit d'un côté est absorbé de l'autre.

Voici maintenant les raisons décisives pour lesquelles il est impossible d'admettre que l'air est formé par une combinaison chimique d'azote et d'oxygène. La densité de l'air et son pouvoir réfringent sont respectivement la moyenne des nombres trouvés pour l'oxygène et pour l'azote, et telles qu'ils résulteraient d'un mélange de ces deux gaz, tandis que, s'il y avait combinaison, il y aurait certainement contraction, et la densité de l'air ne serait plus la moyenne de celles de l'oxygène et de l'azote ; il en est de même du pouvoir réfringent qui pour les combinaisons gazeuses est toujours plus considérable ou plus faible que la somme de ceux de leurs éléments. En outre, un mélange artificiel d'oxygène et d'azote, fait dans les proportions qui constituent l'air, a absolument les mêmes propriétés physiques et chimiques que l'air atmosphérique. Contrairement à ce qui a lieu pour les combinaisons chimiques, l'air ne renferme pas l'azote et l'oxygène en proportions atomiques. Cette proportion à la vérité est assez approchée de 4 atomes d'azote pour 1 atome d'oxygène, mais avec un écart trop grand, pourtant, pour pouvoir être attribué à des erreurs d'analyse. Les deux gaz se mélangent sans qu'il y ait contraction ; or de toutes les combinaisons gazeuses connues, celles seulement qui ont lieu atome pour atome se font sans contraction, et dans ce cas les propriétés de la combinaison sont très-différentes de celles que présente le simple mélange de leurs gaz constituants.

En outre, les propriétés chimiques de l'air sont notablement différentes de celles de n'importe quel terme d'oxydation de l'azote et de celles qu'on devrait attendre d'un oxyde d'azote ayant la même composition. L'oxygène peut être enlevé à l'air par les agents chimiques les plus faibles, aussi facilement qu'à un mélange d'hydrogène ou d'anhydride carbonique et d'oxygène.

L'air ne se dissout pas dans l'eau comme le ferait une combinaison chimique définie ayant un coefficient de solubilité propre, mais comme un mélange de deux gaz conservant chacun son coefficient de solubilité, de telle sorte que l'air que l'on retire de l'eau par l'ébullition renferme environ 1 volume d'oxygène et 2 volumes d'azote, puisque le coefficient de solubilité de l'oxygène est beaucoup plus fort que celui de l'azote. Enfin, le rapport de l'oxygène à l'azote dans l'air ne paraît pas être absolument invariable. Ainsi M. Bunsen a reconnu que la propor-

Digitized by Google

tion d'oxygène contenue dans l'air recueilli à Marbourg, dix fois, à des jours différents, et privé d'acide carbonique et de vapeur d'eau, variait entre 20,840 et 20,975, présentant, par conséquent, une différence de 0,133, tandis que les erreurs d'analyse ne dépassaient jamais 0,031 pour 100. M. Fankland a soumis récemment à l'analyse l'air de Chamounix, à 3,000 pieds (914 mètr.) de hauteur au-dessus de la mer, celui des Grands-Mulets, à 11,000 pieds (3350 mètr.) d'élévation et celui du sommet du mont Blanc, à 15,732 pieds (4795 mètr.). Les quantités d'oxygène contenues dans l'air de ces différentes localités, débarrassé d'abord de vapeur d'eau et d'anhydride carbonique, ont été trouvées égales à 20,894 ; — 20,802 ; — 20,963 pour cent, de sorte que la différence entre ces deux dernières quantités se trouvait être de 0,161. M. Regnault, en soumettant à l'analyse de nombreux échantillons d'air, recueillis dans différentes localités, a également trouvé que la proportion d'oxygène contenue dans l'air présente certaines différences qui, quoique très-faibles, sont pourtant accusées facilement par l'analyse. MM. Stas, Lewy et d'autres chimistes sont arrivés à des résultats semblables.

En résumé, et à part quelques cas particuliers, la proportion d'oxygène contenue dans l'air ne varie qu'entre 20,8 et 21,0 pour 100. D'après la théorie de Dalton sur la constitution des mélanges de gaz, le rapport de l'oxygène à l'azote, dans l'air, devrait diminuer avec l'altitude, attendu que chaque gaz n'y est soumis qu'à la pression résultant de sa densité propre. Mais cette conclusion n'est pas confirmée par l'expérience, probablement parce qu'on n'a jamais examiné l'air puisé dans les régions soustraites à l'influence des grands courants polaires et équatoriaux. M. Miller, ayant examiné l'air recueilli dans une ascension aérostatique, à une hauteur de 18,000 pieds (5500 mètr.), reconnut que cet air renfermait 20,88 pour 100 d'oxygène,

La quantité totale d'anhydride carbonique contenue en plein air varie dans la proportion de 2 à 1 ; mais, en raison de la quantité toujours très-faible de ce principe dans l'air, cette variation n'est exprimée que par des chiffres très-faibles. De Saussure jeune a trouvé, en faisant plusieurs centaines d'analyses d'air, que la proportion d'acide carbonique y varie dans la proportion de 0,037 à 0,062 pour 100 ; la moyenne de cette quantité est 0,049. D'après cet observateur, la proportion de l'acide carbonique contenue dans l'air recueilli à la surface de la terre est plus grande en été qu'en hiver, plus grande la nuit que le jour, et plus grande avant une pluie qu'après. Il constata en outre que l'air des régions supérieures est plus riche en anhydride carbonique que l'air des plaines, fait qui a été en partie vérifié par les recherches de M. Frankland, qui a trouvé dans l'air recueilli aux Grands-Mulets

Digitized by Google

0,111 pour 100 d'anhydride carbonique, et 0,061 pour 100 dans l'air recueilli au sommet du mont Blanc, proportions qui dépassent toutes deux notablement la moyenne. D'après Lewy, l'air recueilli à la surface de la mer renferme en moyenne la même quantité d'anhydride carbonique que l'air recueilli au-dessus du sol, mais l'air de la mer renferme notablement plus d'acide carbonique et d'oxygène le jour que la nuit, ce qui provient sans doute des gaz dissous dans la couche d'eau supérieure et mis en liberté par la chaleur du jour. En général, pourtant, une augmentation dans la proportion d'acide carbonique est accompagnée d'une diminution dans la proportion d'oxygène.

Il est bien évident que la composition de l'air dans l'intérieur des bâtiments habités peut différer considérablement de celle de l'air extérieur ; mais suivant M. Roscoe, la proportion d'anhydride carbonique ne peut jamais dépasser 1 1/2 pour 100 parce que, dès que cette proportion est atteinte, il se fait très-rapidement un échange par diffusion. Il trouva une fois 0,330 pour 100 d'anhydride carbonique dans l'air d'une salle d'école, et 0,321 dans l'air d'une salle de spectacle remplie de monde. L'acide carbonique se trouvait toujours uniformément répandu dans toutes les parties de la salle. Une atmosphère confinée devient insalubre, non parce qu'elle s'appauvrit en oxygène, mais parce qu'elle devient trop riche en acide carbonique résultant de la respiration et de la combustion.

Ammoniaque.

Symbole, AzH^3. — Poids moléculaire, 17. — Densité, 8,5. — Volume de la molécule, ☐☐.

211. On rencontre dans la nature, dans des circonstances très-variées, de petites quantités d'ammoniaque, à l'état de sels ammoniacaux. C'est ainsi que le sel gemme du Tyrol renferme du chlorure d'ammonium. On rencontre du sulfate et du chlorure d'ammonium naturels dans les contrées volcaniques et de l'alun ammoniacal dans quelques régions de la Bohême. L'air, et par conséquent les eaux pluviales, renferment des traces de carbonate et d'azotate d'ammonium. L'eau de la mer et un grand nombre d'eaux de source renferment également du chlorure d'ammonium et d'autres sels ammoniacaux. Il existe des traces d'ammoniaque dans un certain nombre d'argiles et d'ocres naturelles, dans la rouille et dans presque toutes les variétés naturelles de peroxyde de fer. Le suc des plantes et la plupart des liquides de l'économie animale renferment des sels ammoniacaux. L'urine notamment renferme de l'ammoniaque combinée aux acides phosphorique et urique. De même, le guano qui est formé d'excréments desséchés d'oiseaux de mer

Digitized by Google

est une source abondante d'ammoniaque qu'on utilise dans l'agriculture. La fiente de chameau renferme, dit-on, du chlorure d'ammonium ; toujours est-il que c'est la matière première d'où l'on extrayait autrefois ce sel par sublimation. Cette extraction était pratiquée dans les anciens temps en Libye, près du temple de Jupiter Ammon, d'où est venu le nom de l'ammoniaque. Black établit en 1756 la distinction entre l'ammoniaque et l'ammoniaque carbonatée, et ce fut Priestley qui, en 1774, découvrit le gaz ammoniac. Sa composition a été établie par Berthollet en 1785.

212. La combinaison directe des gaz hydrogène et azote ne peut s'effectuer que très-imparfaitement. La combustion de l'hydrogène, dans une petite quantité d'air atmosphérique, paraît donner naissance à des traces d'azotate d'ammonium ; l'étincelle électrique éclatant dans un mélange d'hydrogène et d'azote, en présence d'un acide quelconque en vapeur, provoque aussi, dit-on, leur combinaison et la formation de sels ammoniacaux. Il est hors de doute que l'hydrogène naissant possède la propriété de s'unir à l'azote pour former de l'ammoniaque. C'est pourquoi, dans l'électrolyse de l'eau renfermant de l'air atmosphérique, il se produit toujours des traces d'ammoniaque au pôle négatif. Presque toutes les oxydations qui se produisent à l'air humide sont accompagnées de la formation d'ammoniaque ou de sels ammoniacaux ; lorsque, par exemple, on expose à l'air de la limaille de fer humectée d'eau, elle s'oxyde, en partie par l'action de l'oxygène de l'air, en partie par suite de la décomposition de l'eau, dont l'hydrogène s'unit alors partiellement à l'azote de l'air pour former de l'ammoniaque. L'action du zinc sur l'eau en présence de l'air produit un résultat analogue; et, en général, toute production d'hydrogène résultant de l'action de l'air et de l'eau sur un mélange de différents corps, est accompagnée d'une formation plus ou moins abondante d'ammoniaque libre ou combinée. L'ammoniaque est également un produit fréquent de réduction des composés oxygénés de l'azote. Ainsi, elle se forme par l'action du bioxyde d'azote sur l'hydrogène sulfuré; par le passage d'un mélange de gaz hydrogène et bioxyde d'azote à travers un tube chauffé au rouge et contenant des substances poreuses ; par l'addition d'un azotite ou d'un azotate à un mélange qui dégage de l'hydrogène ; en chauffant un azotite ou un azotate avec une solution acide de chlorure stanneux, etc., etc. L'ammoniaque se forme encore par l'action de l'eau ou de certains hydrates sur un grand nombre de combinaisons azotées du chlore, du soufre, du phosphore, du carbone, du bore, etc. Les cyanures ou carbazotures, notamment, produisent de l'ammoniaque lorsqu'ils sont soumis à l'action de la vapeur d'eau, à une température élevée. Mais la source la plus

Digitized by Google

abondante de l'ammoniaque, ou de ses combinaisons, est la décomposition des matières organiques azotées par la putréfaction ou par la distillation sèche ; c'est ainsi que Raymond Lulle obtenait primitivement la solution d'ammoniaque, qu'il désignait sous le nom de *Spiritus animalis*, par la putréfaction de l'urine. La putréfaction des matières organiques non azotées, par exemple de l'amidon, au contact de l'air, produit également des traces d'ammoniaque. Le calcination des os en vase clos, dans le but de préparer le charbon animal ou charbon d'os, donne un liquide distillé très-ammoniacal, et c'était là autrefois la principale source des sels ammoniacaux; ce liquide, soumis à une nouvelle distillation, constituait ce que l'on appelait l'esprit de corne de cerf. Aujourd'hui la presque totalité de l'ammoniaque et de ses sels qui est employée dans le commerce provient de la distillation de la houille dans la fabrication du gaz. On redistille les eaux de condensation, on les sature par de l'acide sulfurique et l'on sépare, par cristallisation, le sulfate d'ammonium ainsi formé. L'azote de la plupart des combinaisons organiques peut être converti complétement en ammoniaque par l'action d'un excès d'alcali caustique, à une température élevée ; on emploie généralement à cet effet un mélange d'hydrates de sodium et de calcium, connu sous le nom de chaux sodée.

213. On prépare presque toujours l'ammoniaque libre par l'action d'un alcali caustique, généralement de la chaux éteinte, sur un sel ammoniacal, notamment le chlorure d'ammonium, ou sel ammoniac.

$$2AzH^3HCl + CaH^2O^2 = CaCl^2 + 2H^2O + 2AzH^3.$$

On chauffe dans un ballon ou dans une cornue le mélange de ces substances, soit en poudre, soit en bouillie, et l'on dirige le gaz ammoniac mis en liberté dans un grand flacon de Woulfe, où il se débarrasse de l'eau et des impuretés entraînées mécaniquement ; on peut le recueillir ensuite, soit sur la cuve à mercure, soit par déplacement d'air, dans un flacon dont le col occupe la partie inférieure ; ou bien on le fait passer dans l'eau, dans laquelle il est très-soluble, ou bien encore on le fait absorber par certains sels, comme le chlorure d'argent. Sa solution aqueuse et les sels métalliques qui l'ont absorbé l'abandonnent de nouveau facilement, sous l'influence d'une température peu élevée. Le moyen le plus expéditif pour se procurer le gaz ammoniac est certainement de chauffer doucement sa solution aqueuse très-concentrée, avec ou sans addition de chlorure de calcium solide ; on peut, si cela est nécessaire, dessécher le gaz ammoniac en le faisant passer sur de la potasse solide ou sur de la chaux vive.

Digitized by Google

214. L'ammoniaque est un gaz condensable qu'on peut facilement obtenir à l'état liquide, par le froid ou par la pression. On dirige le gaz ammoniac parfaitement desséché, et préalablement refroidi par un mélange de glace et de sel, dans un récipient entouré d'un mélange de glace et de chlorure de calcium, qui produit un froid de — 40° suffisant pour liquéfier le gaz.

On peut employer un tube en V fermé à la lampe aux deux extrémités, dans l'une des branches duquel on a placé du chlorure d'argent saturé de gaz ammoniac sec; en chauffant doucement cette branche jusque vers 112 ou 120°, et en refroidissant la seconde branche avec de la glace, le gaz quitte le chlorure d'argent et se liquéfie, par sa propre pression, dans la partie froide du tube. Le chlorure d'argent, lorsqu'il se refroidit, absorbe de nouveau le gaz ammoniac. On peut solidifier l'ammoniaque liquéfiée en l'exposant au froid intense produit par un mélange d'anhydride carbonique solide et d'éther placé dans le vide.

L'ammoniaque solide est une substance incolore, transparente et cristalline, fusible à — 75°. L'ammoniaque liquéfiée est un liquide incolore, très-mobile et très-réfringent; sa densité est égale à 0,73; elle bout à — 34° et sa tension à 0° est égale à 4,44 atmosphères; à 15° elle est égale à 7 atmosphères. Le gaz ammoniac pèse un peu plus de la moitié du même volume d'air.

[L'ammoniaque liquéfiée absorbe une grande quantité de chaleur pour passer de l'état liquide à l'état de gaz, c'est-à-dire qu'elle produit ainsi un froid très-intense. On a utilisé ce principe pour construire des appareils susceptibles de produire artificiellement des quantités considérables de glace; le générateur d'ammoniaque est une chaudière contenant une solution aqueuse concentrée d'ammoniaque, dont on élève la température jusqu'au delà de 100°; cette chaudière communique avec un récipient hermétiquement clos, dans lequel vient se condenser le gaz ammoniac qui se liquéfie sous sa propre pression. Lorsqu'on supprime la source de chaleur, l'eau de la chaudière se trouvant dans une atmosphère de gaz ammoniac s'en sature de nouveau, et provoque ainsi la volatilisation de toute l'ammoniaque liquéfiée; or le récipient plongeant dans une masse d'eau, celle-ci est obligée de céder son calorique à l'ammoniaque qui se volatilise, et elle se congèle. (Carré.)]

Le gaz ammoniac possède une odeur caractéristique très-pénétrante. Si on essaye de le respirer, on éprouve un resserrement de la glotte, en même temps qu'il se produit une vive inflammation des membranes muqueuses des voies respiratoires. Les animaux que l'on plonge dans une atmosphère d'ammoniaque y périssent rapidement. Fortement mé-

Digitized by Google

langé d'air, on peut le respirer sans inconvénient sérieux. Sa saveur est très-alcaline et il colore, même lorsqu'il est parfaitement sec, le papier de curcuma en brun, le sirop de violettes en vert, la teinture de bois de Brésil en rouge et le papier rouge de tournesol en bleu.

L'ammoniaque se combine avec un grand nombre de corps composés ou est simplement absorbé par eux : tels sont l'eau, les alcools, les éthers, les anhydrides, les chlorures de beaucoup de radicaux, et un grand nombre de sels métalliques. En présence d'un acide volatil, comme l'acide chlorhydrique ou l'acide azotique, il répand d'épaisses fumées blanches produites par la formation d'un sel ammoniacal. L'hydrogène de l'ammoniaque peut être remplacé, par substitution, par un grand nombre de radicaux simples ou composés, électro-positifs ou électro-négatifs. Les dérivés basiques ou électro-positifs possèdent, comme l'ammoniaque elle-même, la propriété de s'unir directement aux acides pour former des sels.

Du gaz ammoniac dans lequel on fait éclater une série d'étincelles électriques se décompose peu à peu en ses éléments, de telle sorte que 2 volumes de ce gaz produisent 3 volumes de gaz hydrogène et 1 volume d'azote. La même décomposition a lieu lorsque l'on fait passer ce gaz dans un tube chauffé au rouge et rempli de fragments d'un corps solide destiné à augmenter les surfaces chauffées.

Le gaz ammoniac est difficilement combustible ; néanmoins un jet de ce gaz s'enflamme lorsqu'on le présente à la flamme du gaz, ou à la flamme d'une lampe à alcool, ou même d'une lampe ordinaire; seulement la combustion ne s'entretient pas d'elle-même, à moins que le jet ne soit dirigé dans une atmosphère d'oxygène ou de chlore. Un mélange de gaz ammoniac et d'oxygène, obtenu en faisant passer un courant rapide d'oxygène dans une solution bouillante d'ammoniaque, brûle facilement avec une flamme jaune verdâtre caractéristique. Le même mélange, soumis à l'action de l'étincelle électrique, détone, et les produits de la combustion varient suivant les proportions des gaz mélangés. L'ammoniaque s'oxyde rapidement dans certaines circonstances, pour produire de l'acide azotique. Lorsqu'on dirige un jet de gaz ammoniac dans un flacon rempli de gaz chlore, il s'y enflamme spontanément et brûle avec une flamme jaune verdâtre ; il se forme de l'azote et de l'acide chlorhydrique qui se combine partiellement à de l'ammoniaque non décomposée. De même, lorsqu'on fait arriver du chlore dans une atmosphère de gaz ammoniac, il y brûle en produisant du sel ammoniac et de l'azote, dont une partie s'unit quelquefois à du chlore pour former du chlorure d'azote $AzCl^3$. Le brome se comporte à peu près comme le chlore ; l'iode produit de l'iodure d'ammo-

Digitized by Google

nium et de l'iodamine $AzHI^2$ (iodure d'azote). Le gaz ammoniac sec, dirigé sur de la braise parfaitement sèche et chauffée au rouge, produit du cyanure d'ammonium et de l'hydrogène $C+2AzH^3=AzH^4CAz+H^2$. Le potassium, chauffé dans de l'ammoniaque, en déplace le tiers de l'hydrogène pour produire le composé AzH^2K; le sodium agit de même pour former l'amidure de sodium AzH^2Na. Nous étudierons plus loin l'action de l'ammoniaque sur les différents chlorures, éthers, anhydrides, acides et sels.

[La combustion de l'ammoniaque dans l'oxygène se fait d'une manière très-brillante lorsqu'on opère comme il suit : dans un vase à précipité, on place sur une hauteur de 1 à 2 centimètres une solution aqueuse très-concentrée d'ammoniaque à travers laquelle on fait passer un courant d'oxygène dont on peut facilement régler la vitesse; au-dessus de la surface de l'ammoniaque on place une spirale de platine (fil de 1 millim. de diamètre), suspendue à une toile métallique et que l'on chauffe d'abord au rouge; aussitôt que ce fil rouge se trouve en présence de l'ammoniaque et de l'oxygène, il se produit une série d'explosions accompagnées de flammes et souvent de fumées blanches d'azotite d'ammonium, et cet effet est d'autant plus prononcé que le courant d'oxygène est plus fort. (Kraut.)]

215. L'eau absorbe instantanément le gaz ammoniac; la glace l'absorbe également très-vite, en même temps qu'elle se liquéfie. Lorsqu'on ouvre sous l'eau un flacon rempli de gaz ammoniac, l'eau se précipite si violemment dans le flacon, qu'elle en amène fréquemment la rupture. D'après M. Roscoe, l'eau à 0° absorbe 1147 volumes de gaz ammoniac, et à 15°, 783 volumes. Cette absorption est accompagnée d'un dégagement considérable de chaleur, en même temps le volume de l'eau augmente notablement et sa densité diminue. Deux parties d'eau saturées d'ammoniaque à la température ordinaire et sous la pression normale, donnent plus de trois parties de solution ammoniacale, qu'on mesure ces parties en poids ou en volume. L'absorption de l'ammoniaque par l'eau n'obéit à la loi des volumes de Dalton que pour des températures dépassant 100°. La solution d'ammoniaque est un liquide incolore, limpide, d'une odeur vive et pénétrante, d'une saveur brûlante et caustique, et présentant une réaction très-alcaline. Sa pesanteur spécifique est en raison inverse de sa concentration, et varie entre 0,850 et 1,000; son point d'ébullition varie aussi en raison inverse de sa concentration. L'ammoniaque peut être chassée peu à peu de sa solution sous l'influence de la chaleur; elle peut être complétement expulsée à 100°. Une solution saturée de gaz ammoniac, exposée à un froid de —40°, se concrète en aiguilles brillantes et flexibles.

Digitized by Google

La solution de gaz ammoniac, ou simplement l'ammoniaque, est d'un usage très-fréquent, comme réactif, dans les laboratoires. Elle dissout un grand nombre d'oxydes et de sels insolubles dans l'eau pure, par exemple, les oxydes de cuivre et de cadmium, le chlorure d'argent, le phosphate d'argent, etc. On prépare généralement l'ammoniaque dans l'industrie, en chauffant poids égaux de sel ammoniac et de chaux mélangés avec de l'eau à l'état de bouillie épaisse. L'ammoniaque se rend d'abord dans un récipient vide, ou contenant soit de l'eau, soit un lait de chaux, où elle se dépouille de tous les produits empyreumatiques et autres impuretés entraînées mécaniquement, et d'où elle passe dans une série de grands flacons de Woulfe renfermant l'eau que l'on veut saturer et entourés entièrement d'eau, pour les maintenir à une basse température. L'alcool, aussi bien que l'eau, absorbe de grandes quantités de gaz ammoniac, en augmentant considérablement de volume et avec élévation de température. La densité de cette solution alcoolique est également en raison inverse de la quantité d'ammoniaque qu'elle contient.

Dérivés de l'ammoniaque.

216. Un ou plusieurs atomes d'hydrogène d'une molécule simple, double ou triple d'ammoniaque, peuvent être remplacés par un ou plusieurs atomes d'un corps halogène ou d'un métal basique, pour donner naissance à des composés dont nous donnons plus loin quelques exemples.

Les atomes d'hydrogène de l'ammoniaque peuvent, en outre, être remplacés, en tout ou en partie, par des radicaux basiques, substitution d'où dérivent les ammoniaques composées ou amines, ou par des radicaux d'acides, de manière à produire des amides à caractère plus ou moins acide :

$Az\,H^2K$	Kaliumamide.	$Az\,H^2(C^2H^5)'$	Éthylamine.
$Az\,HI^2$	Di-iodamide.	$Az\,H\,(C^2H^5)^2$	Diéthylamine.
$Az\,Cl^3$	Trichloramide.	$Az\,\,(C^2H^5)^3$	Triéthylamine.
$Az^2Hg''^3$	Trimercure-diamine.	$Az^2H^4(C^2H^4)''$	Éthylène-diamine.
$Az^2Zn''^3$	Trizinco-diamine.	$Az\,H^2(C^2H^3O)'$	Acétamide.
$Az^2H^2Pt^{IV}$	Platino-diamine.	$Az^2H^4(SO^2)''$	Sulfodiamide.
$Az^4H^8Pt^{IV}$	Platino-tétramine.	$Az^3H^6(PO)'''$	Phosphotriamide.

Les amines et les amides prennent naissance dans un grand nombre de réactions, entre autres par l'action de l'ammoniaque sur différents éthers, anhydrides et chlorures, ou sur des corps analogues. La benzamide, par exemple, s'obtient lorsqu'on fait agir l'ammoniaque sur l'éther benzoïque, l'anhydride benzoïque ou le chlorure de benzoïle, comme le montrent les équations suivantes, qui servent de type pour la forma-

Digitized by Google

tion d'un grand nombre d'autres amides, diamides et triamides, ou de monamines, diamines et triamines :

$$\left.\begin{matrix}C^3H^5\\C^7H^5O\end{matrix}\right\}O + AzH^3 = \left.\begin{matrix}C^3H^5\\H\end{matrix}\right\}O + AzH^2(C^7H^5O).$$

$$\left.\begin{matrix}C^7H^5O\\C^7H^5O\end{matrix}\right\}O + 2AzH^3 = \left.\begin{matrix}C^7H^5O\\AzH^4\end{matrix}\right\}O + AzH^2(C^7H^5O).$$

$$C^7H^5O.Cl + 2AzH^3 = AzH^4Cl + AzH^2(C^7H^5O).$$

L'action de l'ammoniaque sur les anhydrides conduit au même résultat que son action sur les acides correspondants, suivie d'une élimination d'eau, genre de réaction sur lequel nous reviendrons plus loin. Les amines métalliques seront traitées à propos de l'histoire de chaque métal et les amides basiques, neutres ou acides, à l'occasion des chlorures et hydrates correspondants.

217. **Chlorure d'azote (trichloramide).** — SYMBOLE, $AzCl^3$. — POIDS MOLÉCULAIRE, 120,5.

α. On prépare cette combinaison éminemment explosible en remplissant de gaz chlore un flacon soigneusement nettoyé, et surtout débarrassé de tout enduit gras, renversant le flacon dans une capsule de plomb renfermant une solution étendue de sel ammoniac ; on fait usage généralement pour cela d'une solution de 1 partie de sel ammoniac dans 12 ou 15 parties d'eau. Le chlore est à peu près absorbé, en même temps que des gouttelettes oléagineuses de chlorure d'azote se réunissent à la surface pour tomber bientôt au fond de la solution :

$$AzH^4Cl + Cl^6 = 4HCl + AzCl^3.$$

β. Ou bien on suspend un fragment de sel ammoniac dans une solution aqueuse d'acide hypochloreux ; la même combinaison se produit et se dépose peu à peu : $AzH^4Cl + 3HClO = HCl + 3H^2O + AzCl^3$.

γ. [Le chlorure d'azote se forme encore dans l'électrolyse d'une solution concentrée de sel ammoniac ; dans ce cas, le chlore dégagé au pôle positif réagit sur l'excès de sel ammoniac suivant l'équation citée plus haut. Si l'on verse une couche d'essence de térébenthine au-dessus de la solution, le chlorure d'azote formé étant amené à la surface par le dégagement de gaz, se décompose en touchant l'essence, en produisant de petites explosions.]

Le chlorure d'azote est un liquide oléagineux très-fluide, d'une densité égale à 1,653. Il est assez volatil et répand une odeur très-pénétrante. Il se décompose avec une violente explosion lorsqu'on le chauffe à 100° ou qu'on le met en contact avec de l'huile, des corps gras, de l'essence de térébenthine, du phosphore et un grand nombre d'autres corps.

Digitized by Google

L'acide chlorhydrique, l'acide sulfurique et l'acide sulfureux le décomposent sans explosion. C'est à l'aide de ces dernières réactions que l'on est parvenu à déterminer la composition du chlorure d'azote, quoique d'une manière assez incertaine. La réaction de l'acide sulfureux sur le chlorure d'azote est exprimée par l'équation :

$$AzCl^3 + 3H^2SO^3 + 3H^2O = AzH^4HSO^4 + 2H^2SO^4 + 3HCl.$$

218. **Di-iodamide.** — Symbole, $AzHI^2$. — Poids moléculaire, 269. — Cette combinaison, connue plus généralement sous le nom d'iodure d'azote, s'obtient en faisant digérer de l'iode pulvérisé avec une solution concentrée d'ammoniaque; après quelque temps, on peut décanter la partie liquide, colorée en brun, et distribuer la partie insoluble, par petites portions, sur des carrés de papier à filtrer pour le sécher à l'air. Au lieu d'iode pulvérisé, on peut également employer une teinture alcoolique d'iode :

$$3AzH^3 + I^4 = 2AzH^4I + AzHI^2.$$

La di-iodamide est une poudre ténue, d'un brun noirâtre; quand elle est humide, on peut la manier sans danger, mais quand elle est sèche elle fait explosion par le moindre frottement ou par une très-faible élévation de température. Ainsi, lorsqu'on en laisse tomber quelques parcelles, elles font souvent explosion avant d'arriver sur le sol. L'acide chlorhydrique, l'acide sulfurique et l'hydrogène sulfuré la décomposent sans explosion. Cette dernière réaction, qui a servi à déterminer la composition de l'iodure d'azote, est exprimée par l'équation :

$$AzHI^2 + 2H^2S = AzH^4I + IH + S^2.$$

[Suivant M. Stahlschmidt, le composé explosible que l'on obtient par l'action d'une teinture alcoolique d'iode sur une solution alcoolique d'ammoniaque, et qui possède les caractères de la di-iodamide, est de l'iodure d'azote AzI^3. D'après M. Bunsen, le composé obtenu par l'action de l'iode sur l'ammoniaque renferme : $Az^2H^3I^3 = Az^2\begin{Bmatrix}H^3\\I^3\end{Bmatrix}$ ou $AzH^3.AzI^3$.]

Sels ammoniacaux.

219. L'ammoniaque jouit de la propriété de se combiner directement aux acides pour former des sels neutres cristallisables, que l'on désigne sous le nom de sels ammoniacaux ou de sels d'ammonium; tels sont les composés :

$AzH^3.HCl$.	Chlorhydrate d'ammoniaque.
$AzH^3.HAzO^3$.	Azotate d'ammoniaque.
$AzH^3.H^2SO^4$.	Sulfate acide d'ammoniaque.
$2AzH^3.H^2SO^4$.	Sulfate neutre d'ammoniaque.

Digitized by Google

Ces sels ammoniacaux se rapprochent, par un grand nombre de leurs propriétés, des sels métalliques, notamment des sels de potassium, avec lesquels ils présentent de nombreux cas d'isomorphisme. Dans ces combinaisons, nous voyons l'ammoniaque AzH^3 se porter sur un atome d'hydrogène de l'acide et nous pouvons, en conséquence, les représenter par des formules analogues à celles des sels de potassium et des autres sels métalliques. Dans ce cas, le groupement moléculaire AzH^4, ou *ammonium*, nous représente l'atome d'un métal monoatomique :

Chlorure de potassium.	KCl	Chlorure d'ammonium . .	$AzH^4.Cl$
Azotate de potassium.	$KAzO^3$	Azotate d'ammonium. . .	$AzH^4.AzO^3$
Sulfate acide de potassium. . .	$KHSO^4$	Sulfate acide d'ammonium.	$AzH^4.HSO^4$
Sulfate neutre de potassium . .	K^2SO^4	Sulfate neutre d'ammonium	$(AzH^4)^2SO^4$

Sans chercher à approfondir l'arrangement des molécules dans les sels ammoniacaux, nous envisagerons ceux-ci comme des sels d'ammonium, lorsque nous voudrons les comparer aux sels métalliques et, au contraire, comme des combinaisons qui renferment de l'ammoniaque, lorsque nous les rapporterons à des amides neutres ou acides. Peu importe en définitive le système de nomenclature à adopter pour ces combinaisons, mais il est à remarquer que les formules où l'on fait figurer l'ammonium sont en général plus simples. Les sels des bases amidées peuvent être représentés par des formules analogues. Ainsi, le chlorhydrate d'éthylamine, $AzH^2(C^2H^5).HCl$ peut se représenter comme du chlorure d'éthylammonium $AzH^3(C^2H^5).Cl$; l'iodéthylate de triéthylamine $Az(C^2H^5)^3.C^2H^5I$, comme de l'iodure de tétréthylammonium $Az(C^2H^5)^4.I$. De même, le chlorhydrate de platosamine $Az^2H^4Pt''.2HCl$ peut être envisagé comme du chlorure de platosammonium $Az^2H^6Pt''.Cl^2$, et l'iodomercurate de trimercuramine $Az^2Hg''^3.Hg''I^2$, comme de l'iodure de tétramercurammonium $Az^2Hg''^4.I^2$.

220. La théorie de l'ammonium trouve une confirmation éclatante dans l'électrolyse des sels ammoniacaux, qui, opérée dans de certaines circonstances, a lieu comme celle des sels de potassium; si ceux-ci, en présence du mercure, donnent naissance à un amalgame de potassium, les premiers donnent un amalgame d'ammonium. La formation de cet amalgame rend compte, non-seulement de l'existence de l'ammonium, mais encore de son caractère métallique, les métaux étant seuls susceptibles de produire des amalgames. On peut obtenir l'amalgame de potassium en soumettant à l'électrolyse une solution de chlorure de potassium, le pôle négatif plongeant dans un globule de mercure, et le pôle positif dans la solution elle-même. Le mercure augmente considérablement de volume et lorsque l'électrode est formée par un fil de platine, celui-ci

Digitized by Google

se trouve lui-même amalgamé; le courant une fois supprimé, l'amalgame de potassium se détruit rapidement en présence de l'eau, il se dégage de l'hydrogène et la liqueur devient très-alcaline. Lorsque l'on remplace le chlorure de potassium par du chlorure d'ammonium, la seule différence que l'on observe c'est une augmentation bien plus considérable dans le volume du mercure; le platine qui sert d'électrode s'amalgame de même, et l'amalgame d'ammonium formé est décomposé par l'eau, comme celui de potassium, en dégageant de l'hydrogène et en donnant une liqueur très-alcaline. Lorsqu'on emploie au pôle négatif, comme électrode, un fil de platine amalgamé, l'amalgame d'ammonium qui se forme est si pauvre en mercure qu'il surnage l'eau. Soustrait à l'action du courant, cet amalgame se décompose très-vite en mercure, hydrogène et ammoniaque. Ainsi les amalgames de potassium et d'ammonium jouissent des mêmes propriétés; ils se forment dans les mêmes circonstances et leur décomposition par l'eau est exprimée par des équations parfaitement semblables :

$$Hg^xK + H^2O = Hg^x + KHO + H$$
$$Hg^x(AzH^4) + H^2O = Hg^x + (AzH^4)HO + H$$

Lorsque l'on fait agir de l'amalgame de sodium sur une solution concentrée chaude de chlorure d'ammonium, on obtient un amalgame d'ammonium très-volumineux, d'une consistance butyreuse, doué de l'éclat métallique et de la couleur du plomb. Il renferme plus de mercure que l'amalgame obtenu par voie électrolytique et sa décomposition par l'eau est la même, quoique beaucoup plus lente. Obtenu à cet état et refroidi lentement à quelques degrés au-dessous de 0°, il cristallise en cubes.

221. La plupart des sels ammoniacaux sont cristallisables et isomorphes avec les sels correspondants de potassium et de sodium; leur saveur est fraîche et salée et, sauf le carbonate, ils n'ont point d'odeur. A l'exception de ceux à acides colorés, il sont tous incolores. Les sels normaux des acides mono-, bi- et tribasiques sont, en général, neutres; quelques-uns pourtant, comme leurs correspondants dans les sels alcalins fixes, ont une réaction alcaline très-marquée. Les sels ammoniacaux sont aisément solubles dans l'eau, et peu solubles dans l'alcool. Par l'évaporation à chaud de leur solution aqueuse, ils dégagent de l'ammoniaque, même lorsque celle-ci se trouvait combinée à un acide fort, tel que l'acide chlorhydrique ou l'acide azotique. Ces mêmes solutions, portées à l'ébullition avec des oxydes ou des hydrates métalliques, sont décomposées en dégageant de l'ammoniaque. Ainsi :

$$2AzH^4AzO^5 + Zn''O = Zn(AzO^5)^2 + H^2O + 2AzH^3.$$

Digitized by Google

On constate généralement la présence d'un sel ammoniacal dans une liqueur ou dans un corps solide en traitant celui-ci à chaud par la potasse ou par un lait de chaux et présentant aux vapeurs qui se dégagent une baguette de verre trempée dans de l'acide chlorhydrique qui, avec les vapeurs ammoniacales, donne des fumées blanches de sel ammoniac, ou en leur présentant du papier rouge de tournesol ou du papier de curcuma dont le changement de couleur indique la nature alcaline des vapeurs. — On peut encore distinguer les vapeurs ammoniacales en leur présentant une feuille de papier imprégnée d'azotate basique de mercure, de sulfate de cuivre, ou de chlorure de manganèse; dans le premier cas les vapeurs d'ammoniaque produisent des taches noires; dans le second cas, des taches bleues et dans le troisième cas, des taches brunes. Lorsque la quantité d'ammoniaque qui se dégage est trop petite pour être décelée par ces caractères, on distille une partie de la liqueur avec de la chaux ou de la potasse et l'on constate l'alcalinité de la liqueur distillée; ou bien on la traite par un mélange d'acide arsénieux et d'azotate d'argent qui donne naissance à un trouble jaune, produit par de l'arsénite d'argent (Aikin). Le phosphomolybdate de sodium donne, dans les solutions des sels ammoniacaux, même très-étendues, un précipité jaune insoluble dans les acides minéraux; ce précipité ne se forme pas en présence des alcalis libres ou des acides organiques fixes (Sonnenschein) (*). Les sels ammoniacaux, ou l'ammoniaque libre, ajoutés à une solution alcaline d'iodure double de mercure et de potassium, donne un précipité brun, ou seulement un trouble, dû à la formation d'iodure de tétramercurammonium $Az^2Hg''^4I^2.H^2O$ (Nessler) (**). Ce procédé est très-sensible et très-commode pour retrouver des traces d'ammoniaque. La solution chlorhydrique du chlorure de platine $Pt^{IV}Cl^4$ donne avec les sels ammoniacaux un précipité jaune, cristallin, de chloroplatinate d'ammonium $(AzH^4)^2PtCl^6$, peu soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool. Ce chloroplatinate se distingue de celui de potassium en ce que, calciné, il donne un résidu de platine pur, n'abandonnant pas de chlorure alcalin par un lavage à l'eau. L'acide tartrique

(*) Pour préparer le phosphomolybdate de sodium, on calcine le précipité de phosphomolybdate d'ammonium, obtenu par le mélange de molybdate d'ammonium et de phosphate de sodium additionné d'acide azotique; on humecte ce produit calciné avec une goutte d'acide azotique pour oxyder l'acide molybdique qui a pu être réduit; on calcine de nouveau et on le dissout dans du carbonate de sodium. On acidule cette solution par de l'acide chlorhydrique, et on la conserve pour s'en servir à l'occasion. (*Note de l'auteur.*)

(**) On obtient cette combinaison en ajoutant de l'iodure de potassium à du bichlorure de mercure, jusqu'à ce que le précipité produit se soit presque entièrement redissous, puis on ajoute de la potasse à la solution, et celle-ci, une fois éclaircie, sert de réactif.

Digitized by Google

ajouté en excès à une solution ammoniacale neutre ou alcaline, qui ne soit pas trop étendue, y occasionne un précipité cristallin blanc de tartrate acide d'ammonium $C^4H^5(AzH^4)O^6$ soluble dans les alcalis et dans les acides minéraux. Ce précipité se distingue du précipité potassique correspondant en ce que le résidu de sa calcination ne possède pas de réaction alcaline. Les combinaisons de l'ammoniaque avec les acides volatils se volatilisent complétement par la chaleur, et celles qui dérivent d'un hydracide n'en éprouvent pas d'altération. Le chlorure, le cyanure et le sulfure d'ammonium produisent 4 volumes de vapeur. Les combinaisons ammoniacales à acides fixes se décomposent par la calcination, en perdant de l'ammoniaque et de l'eau, et en laissant l'acide ou son anhydride pour résidu. Les sels ammoniacaux à acides facilement réductibles donnent, par la calcination, de l'eau et de l'azote. Ainsi, l'anhydrochromate d'ammonium donne de l'eau, de l'azote, et un résidu d'oxyde de chrome :

$$(AzH^4)^2Cr^2O^7 = Cr^2O^5 + 4H^2O + Az^2.$$

222. L'action de la chaleur sur les sels ammoniacaux mono-, bi- et tribasiques donne naissance à des composés qui présentent un haut intérêt et qui résultent de l'élimination des éléments de l'eau. On a ainsi :

SELS MONOBASIQUES.

$HClO^4 + AzH^3 - H^2O = AzH^2(ClO^3)$ — Perchloramide (hypothétique).

SELS BIBASIQUES.

$H^2SO^4 + AzH^3 - H^2O = Az\,H\,(SO^2)''\,\left\{\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O$ — Acide sulfamique.

$H^2SO^4 + AzH^3 - H^2O = Az\,H\,(SO^2)''$ — Sulfimide.

$H^2SO^4 + 2AzH^3 - H^2O = Az\,H\,(SO^2)''\,\left\{\begin{matrix}H\\AzH^4\end{matrix}\right\}O$ — Sulfamate d'ammonium.

$H^2SO^4 + 2AzH^3 - 2H^2O = Az^2H^4(SO^2)''$ — Sulfamide.

SELS TRIBASIQUES.

$H^3PO^4 + AzH^3 - HO =$ corps inconnu.

$H^3PO^4 + AzH^3 - 2H^2O = Az\,(PO)'''\,\left\{\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O$ — Acide phosphamique.

$H^3PO^4 + AzH^3 - 3H^2O = Az\,(PO)'''$ — Phosphamide (*).

$H^3PO^4 + 2AzH^3 - H^2O =$ corps inconnu.

$H^3PO^4 + 2AzH^3 - 2H^2O = Az\,(PO)'''\,\left\{\begin{matrix}H\\AzH^4\end{matrix}\right\}O$ — Phosphamate d'ammonium.

$H^3PO^4 + 2AzH^3 - 3H^2O = Az^2H^3(PO)'''$ — Phosphodiamide.

$H^3PO^4 + 3AzH^3 - H^2O =$ corps inconnu.

$H^3PO^4 + 3AzH^3 - 2H^2O = Az^2H^3(PO)'''\,\left\{\begin{matrix}H\\AzH^4\end{matrix}\right\}O$ — Phosphodiamidate d'ammonium.

$H^3PO^4 + 3AzH^3 - 3H^2O = Az^3H^6(PO)'''$ — Phosphotriamide.

(*) Communément nommée *biphosphamide*.

Digitized by Google

Si la combinaison $AzH^2(ClO^3)'$ est inconnue, on connaît un grand nombre de composés dont la formation est due à la même réaction typique. Ainsi :

$$C^2H^4O^2 + AzH^3 - H^2O = AzH^2(C^2H^3O)' \text{ acétamide.}$$

Toutes les *amides* peuvent être rapportées aux types *ammoniaque* AzH^3, *diammoniaque* Az^2H^6, *triammoniaque* Az^3H^9.

Les acides monobasiques ne peuvent donner naissance qu'à des *monamides*, telles que $AzH^2(C^2H^3O)'$. Les acides bibasiques peuvent donner des monamides et des *diamides*, telles que $AzH(SO^2)''$ et $Az^2H^4(SO^2)''$. Les acides tribasiques, eux, donnent des monamides, des diamides et des *triamides* : $Az(PO)'''$; $Az^2H^3(PO)'''$ et $Az^3H^6(PO)'''$. Les acides polybasiques donnent en outre des *acides amidés* et des amidates ammoniques qu'on peut rapporter au type HYDRATE D'AMMONIUM $\left.\begin{matrix} AzH^3O \\ H \end{matrix}\right\}O$. Beaucoup d'amides, notamment celles des acides organiques, peuvent perdre encore les éléments d'une autre molécule d'eau, pour donner naissance aux *nitriles* : par exemple, l'acétamide $AzH^2(C^2H^3O)' - H^2O = Az(C^2H^3)'''$ *acétonitrile* ou cyanure de méthyle $CH^3.CAz$.

On ne peut pas toujours obtenir les amides et les acides amidés par la réaction précédente ; on les obtient, en général, beaucoup plus facilement par d'autres voies. Ainsi, les acides amidés et leurs sels ammoniacaux s'obtiennent le plus aisément par l'action de l'ammoniaque sur les anhydrides polybasiques ; on en trouve des exemples § 24 et suiv. Mais les équations ci-dessus montrent de la manière la plus simple les rapports qui existent entre les acides et les acides amidés et les sels ammoniacaux correspondants, indépendamment de leur mode de production.

On a obtenu les combinaisons ammoniacales de presque tous les acides connus. Nous décrirons ici les propriétés des principaux sels ammoniacaux qui n'appartiennent pas aux acides métalliques, en commençant par ceux des hydracides, pour finir par ceux des acides oxygénés mono-, bi- et tribasiques.

Sels ammoniacaux des hydracides.

223. **Fluorure d'ammonium.** — SYMBOLE, AzH^4Fl. — POIDS MOLÉCULAIRE, 37. — Ce sel s'obtient directement par l'union des gaz ammoniac et fluorhydrique. On l'obtient le plus aisément en soumettant à la distillation un mélange de chlorure d'ammonium et de fluorure de sodium ; il se forme ainsi de petits prismes incolores, fusibles et facile-

Digitized by Google

ment volatils, inaltérables à l'air. Sa solution aqueuse possède une saveur piquante ; exposée à l'air, elle abandonne de l'ammoniaque en se transformant en fluorhydrate de fluorure d'ammonium $AzH^4Fl.HFl$.

On peut également obtenir ce dernier sel en saturant de l'acide hydrofluosilicique par de l'ammoniaque, filtrant pour séparer le dépôt de silice et amenant la solution à cristallisation

$$H^2SiFl^6 + 3AzH^3 + 2H^2O = 3AzH^4Fl.HFl + SiO^2.$$

Il se présente en prismes incolores, déliquescents à l'air humide, volatils à chaud et émettant des vapeurs blanches. Leur solution attaque le verre.

224. **Chlorure d'ammonium.** — Symbole, AzH^4Cl. — Poids moléculaire, 53.5. — (Sel ammoniac — chlorhydrate d'ammoniaque). Ce sel, vulgairement connu sous le nom de sel ammoniac, se rencontre dans les terrains volcaniques et en petite quantité dans les eaux de la mer. Les gaz ammoniac et acide chlorhydrique se combinent, à volumes égaux, avec un fort dégagement de chaleur, en produisant une poudre blanche opaque qui, examinée au microscope, se présente en cristaux du système régulier. Industriellement, on se procure ce sel ammoniac en saturant par de l'acide chlorhydrique les eaux de condensation du gaz d'éclairage ou le produit de la distillation des os, faisant cristalliser la solution, séchant à une douce chaleur les cristaux bruts, et soumettant ensuite ceux-ci à une sublimation. Quelquefois on traite les eaux de condensation du gaz, qui renferment l'ammoniaque à l'état de carbonate, par du chlorure de calcium et traitant la solution filtrée, comme ci-dessus :

$$(AzH^4)^2CO^3 + CaCl^2 = CaCO^3 + 2AzH^4Cl.$$

On peut également soumettre à la distillation un mélange de sulfate d'ammonium et de chlorure de sodium

$$(AzH^4)^2SO^4 + 2NaCl = Na^2SO^4 + 2AzH^4Cl.$$

Le sel ammoniac sublimé du commerce se présente en masses demi-translucides, ayant la forme de dômes pesant quelquefois 2 à 300 kilogr. Ces masses sont formées de fibres très-élastiques dirigées normalement à la surface du dôme. Autrefois le sel ammoniac était presque uniquement importé d'Égypte, où on le retirait par sublimation de la suie produite par la calcination du fumier de chameau. Plus tard il fut fabriqué à Liége en soumettant à la calcination des détritus animaux mélangés d'argile, de sel et de charbon.

Digitized by Google

On purifie le sel ammoniac brut en le dissolvant dans l'eau, rendant la liqueur légèrement alcaline par de l'ammoniaque, la laissant quelque temps exposée à l'air, filtrant et évaporant à cristallisation; il cristallise généralement en ramifications, dont les parties extrêmes sont formées de sommets d'octaèdres réguliers. A la température ordinaire, il exige 3 parties d'eau pour se dissoudre, tandis qu'il ne lui en faut qu'une partie à 100°. Sa dissolution se fait avec un abaissement notable de température, ce qui le fait quelquefois employer pour des mélanges réfrigérants. Sa solution, exposée à l'air, perd des traces d'ammoniaque. Il est presque insoluble dans l'alcool absolu. Sa densité est égale à 1,15; il est inodore et sa saveur est très-salée. Il se volatilise au-dessous du rouge, sans fondre et sans éprouver de décomposition. Il s'unit directement à un grand nombre de chlorures, pour former des chlorures doubles, tel que le chloroplatinate d'ammonium $PtCl^4(AzH^4Cl)^2$. Sa solution dissout même du chlorure d'argent en formant un sel double cristallisable. Chauffé avec du sodium, du fer ou quelques autres métaux, il transforme ceux-ci en chlorures, en même temps qu'il se dégage de l'ammoniaque et de l'hydrogène. Les combinaisons des métaux dont les chlorures sont volatils, étant calcinées avec un excès de chlorure d'ammonium donnent à la distillation les chlorures correspondants, en même temps que du sel ammoniac.

Le sel ammoniac pulvérisé et très-sec, étant refroidi à 0°, absorbe les vapeurs d'anhydride sulfurique et donne une masse transparente de chlorosulfite d'ammonium AzH^4ClSO^3.

225. **Bromure d'ammonium.** — Symbole, AzH^4Br. — Poids moléculaire, 98. — On obtient ce sel en saturant d'acide bromhydrique une solution d'ammoniaque et évaporant à cristallisation. Ce sel forme des cristaux ramifiés, sublimables sans fondre. Exposé à l'air, il se colore en jaune. Il se dissout facilement dans l'eau, mais est peu soluble dans l'alcool.

226. **Iodure d'ammonium.** — Symbole, AzH^4I. — Poids moléculaire, 145. — On peut l'obtenir facilement en décomposant une solution d'iodure ferrique par du carbonate d'ammonium, filtrant et évaporant. Chauffé à l'abri de l'air, il se sublime sans décomposition, mais dans les circonstances ordinaires, le sublimé renferme de l'acide libre. L'iodure d'ammonium est très-déliquescent, fort soluble dans l'eau, et même dans l'alcool. Sa solution aqueuse se colore en jaune à l'air.

227. **Cyanure d'ammonium.** — Symbole, AzH^4CAz. — Poids moléculaire, 44. — Cette combinaison se forme par l'union directe de volumes égaux de gaz ammoniac et acide cyanhydrique. Le procédé le plus commode pour l'obtenir consiste à distiller au bain-marie un

Digitized by Google

mélange de sel ammoniac avec un cyanure métallique, notamment le cyanure double de fer et de potassium (cyanure jaune). On recueille le produit distillé dans un tube refroidi par un mélange réfrigérant. Le cyanure d'ammonium prend également naissance lorsque l'on dirige un courant de gaz ammoniac sec sur du charbon de bois chauffé au rouge, ou encore lorsqu'on fait passer dans un tube chauffé au rouge un mélange de gaz ammoniac et d'oxyde de carbone :

$$CO + 2AzH^3 = AzH^4CAz + H^2O.$$

Ce sel cristallise en cubes réunis généralement de manière à former des prismes. Il est très-soluble dans l'eau et l'alcool et est extrêmement vénéneux. Il bout à 36°; sa vapeur brûle avec une flamme jaunâtre en produisant du carbonate d'ammoniaque. Il est très-instable; à la température ordinaire, déjà, il se transforme en une substance brune qu'on désigne sous le nom *d'acide azulmique*. Le chlore l'attaque énergiquement en donnant naissance à plusieurs produits, entre autres à du chlorure de cyanogène gazeux.

228. **Hydrate d'ammonium**. — Symbole, AzH^4HO. — Poids moléculaire, 35. — La solution aqueuse de gaz ammoniac a beaucoup d'analogie avec les hydrates alcalins. On n'a pas déterminé la composition des cristaux qui se forment dans une solution concentrée d'ammoniaque refroidie à —40°; mais il est probable qu'ils constituent un hydrate défini. On connaît les hydrates libres de certains dérivés de l'ammoniaque. L'hydrate de tétréthylammonium $Az(C^2H^5)^4HO$, par exemple, qui constitue une masse cristalline déliquescente, non volatile, extrêmement caustique et pouvant saponifier les graisses, absorbant rapidement l'acide carbonique de l'air et qui, en général, se comporte comme le ferait l'hydrate de sodium NaHO. L'ammoniaque aqueuse décompose les solutions métalliques à la manière de la soude et de la potasse. Ainsi, si l'on ajoute de l'ammoniaque ou de la soude à un excès de sulfate de cuivre, on obtient dans les deux cas du sulfate basique de cuivre; ajoutées l'une ou l'autre à une solution de chlorure ferrique, elles y font naître le même précipité d'hydrate ferrique. Ajoutées en excès à du chlorure de zinc, elles en précipitent de l'hydrate de zinc qu'elles redissolvent ensuite pour produire des oxydes doubles de zinc et de sodium, ou de zinc et d'ammonium. Enfin, si l'on traite de l'azotate d'uranium par un excès de soude ou d'ammoniaque, on produit des précipités d'uranite de sodium $NaUO^2$ ou d'ammonium AzH^4UO^2. — Dans quelques cas, cependant l'hydrate d'ammonium agit tout autrement que les hydrates alcalins : ainsi, si l'on ajoute de

Digitized by Google

l'hydrate de sodium à une solution de chlorure mercurique, il se forme un précipité jaune d'hydrate mercurique :

$$HgCl^2 + 2NaHO = 2NaCl + HgH^2O^2.$$

L'ammoniaque, dans les mêmes circonstances, produit un précipité blanc de chloramidure de mercure :

$$HgCl^2 + 2AzH^4HO = AzH^4Cl + AzH^2Hg''Cl + 2H^2O.$$

Il en est de même dans quelques autres cas. Aussi ne saurait-on affirmer que la solution des hydrates métalliques dans un excès de soude ou d'ammoniaque soit identique dans les deux cas. Quelques combinaisons ammoniacales paraissent appartenir à la classe des sels ammoniés dont il sera question plus loin. On ne connaît ni l'oxyde d'ammonium $(AzH^4)^2O$, ni de dérivés, par substitution, de ce composé.

229. **Sulfhydrate d'ammonium.** — Symbole, AzH^4HS. — Poids moléculaire, 51. — Cette combinaison se forme par l'union directe de volumes égaux de gaz ammoniac et sulfhydrique secs. Elle constitue des tables presque incolores, volatiles déjà à la température ordinaire. La solution aqueuse de se sel s'obtient lorsqu'on dirige un courant d'hydrogène sulfuré dans une solution d'ammoniaque ; la solution, d'abord incolore, jaunit rapidement sous l'influence de l'air par du soufre mis en liberté et qui reste dissous. Par l'action prolongée de l'air, il se forme successivement de l'hyposulfite, du sulfite et du sulfate d'ammonium, tandis que du soufre se dépose et que la liqueur se décolore de nouveau.

Le sulfhydrate d'ammonium dissout des sulfures électro-négatifs (sulfides) pour former des sulfosels ; généralement dans ce cas, il se dégage de l'hydrogène sulfuré :

$$2(AzH^4HS) + SnS^2 = (AzH^4)^2SnS^3 + H^2S.$$

Lorsqu'on l'ajoute à des sels métalliques dont le métal ne donne pas de sulfure acide, mais seulement un sulfure neutre, la décomposition est encore accompagnée d'un dégagement d'hydrogène sulfuré :

$$2AzH^4HS + PbCl^2 = 2AzH^4Cl + PbS + H^2S.$$

Il existe un dérivé bichloré du sulfhydrate d'ammonium $(AzH^3Cl)ClS$, que l'on obtient par l'action du gaz ammoniac sec sur le chlorure de soufre Cl^2S, en excès.

230. **Sulfure d'ammonium.** — Symbole, $(AzH^4)^2S$. — Poids moléculaire, 68. — Ce sulfure se forme à — 18° par l'union de 2 volumes de gaz sulfhydrique avec 4 volumes de gaz ammoniac. On peut aussi

Digitized by Google

l'obtenir en distillant un mélange de sulfure de potassium et de chlorure d'ammonium et recueillant à — 18° le produit distillé. Il forme des cristaux incolores doués d'une forte réaction alcaline. A la température ordinaire déjà, il se dédouble en ammoniaque libre et sulfhydrate d'ammonium. Il se dissout facilement dans l'eau, en éprouvant sans doute une décomposition semblable. On prépare généralement cette solution en prenant deux portions égales d'ammoniaque, faisant passer jusqu'à refus de l'hydrogène sulfuré dans l'une de ces portions et y ajoutant ensuite l'autre. Cette dissolution, comme celle des sulfhydrates, est d'abord incolore, mais elle jaunit peu à peu sous l'influence de l'air par du soufre mis en liberté, pour redevenir incolore en déposant ce soufre et en se transformant en sulfate. On obtient un dérivé chloré de ce sulfure en traitant le chlorure de soufre Cl^2S par un excès de gaz ammoniac sec.

231. **Bisulfure d'ammonium.** — Symbole, $(AzH^4)^2S^2$. — Poids moléculaire, 100. — Ce sel se produit en cristaux jaunes, transparents, lorsqu'on dirige dans un tube de porcelaine chauffé au rouge un mélange de vapeur de soufre et de gaz ammoniac. C'est aussi le premier produit de l'action de l'air sur la solution de sulfhydrate d'ammonium

$$4AzH^4HS + O^5 = (AzH^4)^2S^2 + (AzH^4)^2S^2O^3 + 2H^2O.$$

Enfin il constitue principalement la liqueur fumante de Boyle, obtenue par la distillation d'un mélange de sel ammoniac, de soufre et de chaux vive, ou de sel ammoniac, de soufre et de sulfure de calcium obtenu en chauffant le soufre avec de l'hydrate de chaux. Cette liqueur est une huile jaune, fétide, fumant fortement à l'air et déposant lentement des lamelles cristallines jaunes. Sa solution aqueuse dissout de grandes quantités de soufre pour produire du *pentasulfure* d'ammonium cristallisable en prismes rhomboïdaux droits, jaune orange. La décomposition spontanée du pentasulfure donne naissance à un *heptasulfure* qui se présente en cristaux d'un rouge rubis.

$$5(AzH^4)^2S^5 = 2(AzH^4)^2S^7 + AzH^4HS + AzH^5.$$

On connaît un sulfure potassique correspondant.

Par l'action du sous-chlorure de soufre Cl^2S^2 sur le gaz ammoniac sec, il se forme un dérivé chloré du bisulfure d'ammonium $(AzH^3Cl)^2S^2$.

232. **Sélénhydrate d'ammonium.** — Symbole, AzH^4HSe. — Poids moléculaire, 99. — Volumes égaux de gaz ammoniac et d'hydrogène sélénié se condensent en une masse cristalline blanche se décomposant rapidement à l'air avec séparation de sélénium ; la solution aqueuse de ce composé est encore plus instable.

Digitized by Google

On a aussi décrit un *séléniure d'ammonium* $(AzH^4)^2Se$.

Le **tellurhydrate** et le **tellurure d'ammonium** sont semblables aux composés séléniés correspondants.

233. **Amides de l'ammonium.** — Les sels ammoniacaux décrits jusqu'ici peuvent être rapportés à des types mixtes :

Type ammoniaque — acide chlorhydrique.	Type ammoniaque — eau.
$H^3Az.HCl$	$H^3Az.H^2O$
$H^3Az.HFl$	$H^3Az.H^2S$

Parmi les dérivés de l'ammoniaque, il en est qui appartiennent au type ammoniaque-ammoniaque et qui, en réalité, ne doivent pas être envisagés comme des sels.

Tels sont la carbonyl-diamide (urée) $(CO'')HAz.H^3Az$; la sulfodiamide $(SO^2)''HAz.H^3Az$; l'éthylène-diamine $(C^2H^4)''HAz.H^3Az$, la phénylène-diamine $(C^6H^4)''HAz.H^3Az$, etc., etc. Nous pouvons aussi faire rentrer ces combinaisons dans la théorie de l'ammonium et les rapporter aux types acide chlorhydrique, eau et ammoniaque, dans lesquels un atome d'hydrogène se trouve remplacé par un atome d'ammonium :

$$H^4AzCl \qquad (H^4Az)HO \qquad (CO''.H^2Az)H^2Az.$$

Généralement, pourtant, on rapporte les diamides au type ammoniaque condensé Az^2H^6,

$$Az^2\left\{\begin{matrix}CO''\\H^2\\H^2\end{matrix}\right. \quad Az^2\left\{\begin{matrix}(SO^2)''\\H^2\\H^2\end{matrix}\right. \quad Az^2\left\{\begin{matrix}(C^2H^4)''\\H^2\\H^2\end{matrix}\right. \quad Az^2\left\{\begin{matrix}(C^6H^4)''\\H^2\\H^2\end{matrix}\right.$$

dans lequel un double atome d'hydrogène est remplacé par un radical diatomique soudant ensemble les deux molécules d'ammoniaque. Il faut remarquer néanmoins que la succinodiamide $Az^2\left\{\begin{matrix}C^4H^4O^2\\H^2\\H^2\end{matrix}\right.$ se dédouble en ammoniaque H^3Az et succinimide $Az\left\{\begin{matrix}(C^4H^4O^2)''\\H\end{matrix}\right.$, que la carbimide $Az\left\{\begin{matrix}(CO)''\\H\end{matrix}\right.$ s'unit directement à l'ammoniaque pour produire la carbonyl-diamide $Az^2\left\{\begin{matrix}CO''\\H^2\\H^2\end{matrix}\right.$. Peut-être faut-il envisager la succinimide comme de la disuccino-diamide $Az^2\left\{\begin{matrix}C^4H^4O^2\\C^4H^4O^2\\H^2\end{matrix}\right.$ et la carbimide comme

Digitized by Google

de la dicarbonyl-diamide $Az^2\left\{\begin{matrix}CO''\\CO''\\H^2\end{matrix}\right.$. M. Hofmann, en faisant agir des composés azotés du type ammoniaque sur les phosphines et les arsines a obtenu des composés mixtes, les amin-phosphines, les aminarsines, $H^3Az.H^3P$; $H^3Az.H^3As$, et les phospharsines $H^3P.H^3As$, etc.

C'est ainsi que le bromure de bromé thyle- triéthyle-phosphonium $(C^2H^4Br)'(C^2H^5)^3PBr$ s'unit à la triéthylamine $(C^2H^5)^3Az$ pour donner le bibromure d'éthylène-hexéthyle-phosphammonium qui correspond à une base ammoniée que nous pouvons représenter par la formule $(C^2H^4)''(C^2H^5)'P.(C^2H^5)'^3Az$ ou $AzP\left\{\begin{matrix}(C^2H^4)''\\(C^2H^5)'^4\end{matrix}\right.$.

Sels ammoniacaux des acides oxygénés monobasiques.

234. **Chlorate d'ammonium.** — Symbole, AzH^4ClO^3. — Poids moléculaire, 101,5. — L'*hypochlorite* AzH^4ClO ne paraît pas exister. Une solution, même très-étendue, d'acide hypochloreux, additionnée d'ammoniaque, dégage immédiatement des bulles d'azote jusqu'à décomposition complète. Une solution aqueuse de *chlorite d'ammonium* AzH^4ClO^2, obtenue en neutralisant de l'acide chloreux par de l'ammoniaque, est un peu plus stable ; on ne peut pourtant pas la concentrer.

On peut obtenir le chlorate d'ammonium AzH^4ClO^3 en mélangeant des solutions de chlorate de baryum et de carbonate d'ammonium, filtrant et évaporant au bain-marie ; on peut aussi neutraliser de l'acide chlorique par de l'ammoniaque. Ce sel cristallise en fines aiguilles, très-solubles dans l'eau et dans l'alcool. Il détone par la chaleur, en produisant une flamme rouge ; quelquefois il fait explosion spontanément, sans cause apparente.

On prépare de même le *bromate d'ammonium* AzH^4BrO^3, qui ressemble au sel précédent ; il est un peu moins stable.

L'*iodate d'ammonium* AzH^4IO^3 s'obtient à l'état d'un précipité cristallin peu soluble, lorsqu'on sature par de l'ammoniaque une solution d'acide iodique ou de trichlorure d'iode. Par une évaporation lente de la solution, ce sel se dépose en cubes incolores et brillants. Vers 150°, il se décompose en eau et volumes égaux d'oxygène, d'azote et de vapeurs d'iode :

$$AzH^4IO^3 = 2H^2O + I + Az + O.$$

235. **Perchlorate d'ammonium.** — Symbole, AzH^4ClO^4. — Poids mo-

Digitized by Google

LÉCULAIRE, 117,5. — Ce sel s'obtient directement ou par double décomposition, avec le perchlorate de baryum et le carbonate ammonique. Il forme des aiguilles transparentes dérivant du système rhomboïdal. Il se dissout dans 5 parties d'eau froide et est peu soluble dans l'alcool. Sa solution est neutre, mais elle s'acidifie par l'évaporation. Il détone par la chaleur, mais beaucoup moins facilement que le chlorate.

Le *periodate d'ammonium* AzH^4IO^4 ressemble beaucoup au sel précédent.

236. **Azotite d'ammonium.** — SYMBOLE AzH^4AzO^2. — POIDS MOLÉCULAIRE, 64. — Ce sel s'obtient par double décomposition entre l'azotite d'argent et le chlorure d'ammonium, ou entre l'azotite de plomb et le sulfate d'ammonium. La dissolution peut être évaporée dans le vide sec, mais elle ne cristallise que très-difficilement. La solution aqueuse d'azotite d'ammonium se décompose, à une douce chaleur, en eau et gaz azote $AzH^4AzO^2 - 2H^2O = Az^2$. Cette décomposition se fait lentement si la liqueur est alcaline ; elle est très-rapide si la solution est acide.

237. **Azotate d'ammonium.** — SYMBOLE, AzH^4AzO^3. — POIDS MOLÉCULAIRE, 80. — On neutralise de l'acide azotique étendu par du carbonate d'ammonium, et on évapore à cristallisation. Le sel cristallise en longues aiguilles flexibles ou en prismes à six pans lorsque la cristallisation est très-lente. Sa solution concentrée le laisse déposer en masse fibreuse épaisse. Sa densité égale 1,7. Sa saveur est amère et désagréable ; il est déliquescent à l'air en devenant acide, dit-on. Il se dissout dans un peu plus de la moitié de son poids d'eau froide, en produisant un grand abaissement de température, ce qui le fait employer fréquemment dans des mélanges réfrigérants. A l'état sec, il fond à 108° et se sublime à 180°. Chauffé à 250°, il se décompose en eau et oxyde nitreux (protoxyde d'azote) $AzH^4AzO^3 - 2H^2O = Az^2O$; si la température dépasse 250°, il se produit en outre de l'oxyde nitrique (bioxyde) et de l'ammoniaque. Chauffé avec du sel ammoniac, il donne de l'azote, du chlore et de l'eau $2AzH^4AzO^3 + AzH^4Cl = Az^5 + Cl + 6H^2O$. Fondu, ce sel attaque la plupart des métaux ; lorsqu'on y introduit une lame de zinc, elle disparaît rapidement en produisant une élévation de température et une effervescence due à un dégagement d'azote. Un mélange d'azotate et de chlorure d'ammonium agit encore plus énergiquement et est capable, surtout en présence d'un azotate alcalin fixe, de dissoudre l'or et même les métaux du platine.

238. **Formiate d'ammonium.** — SYMBOLE, $CH(AzH^4)O^2$. — POIDS MOLÉCULAIRE, 63. — On le prépare en saturant de l'acide formique

Digitized by Google

CH^2O^2 par de l'ammoniaque ou du carbonate d'ammonium. Il cristallise en prismes rectangulaires terminés par des pyramides, très-déliquescents, solubles dans l'eau et dans l'alcool. Ce sel fond à 120° ; à une température un peu plus élevée, il perd de l'ammoniaque et se décompose entièrement, si l'on atteint brusquement 200°, en eau et acide cyanhydrique (formonitrile) $CH(AzH^4)O^2 - 2H^2O = H(CAz)$. La formamide est trop peu stable pour pouvoir être obtenue par l'action de la chaleur sur le formiate d'ammonium.

[Cette formiamide a été obtenue, par M. Hofmann, par l'action de l'ammoniaque sur le formiate d'éthyle, et, par M. Berend, par double décomposition entre l'urée (carbodiamide) et le formiate d'ammonium :

$$2\left.\begin{matrix}CHO\\AzH^4\end{matrix}\right\}O + Az^2\left\{\begin{matrix}CO\\H^2\\H^2\end{matrix}\right. = 2Az\left\{\begin{matrix}CHO\\H\\H\end{matrix}\right. + \left.\begin{matrix}CO\\(AzH^4)^2\end{matrix}\right\}O^2.]$$

L'acide thioformique CH^2OS se combine à l'ammoniaque pour former le thioformiate d'ammonium $CH(AzH^4)OS$.

239. **Acétate d'ammonium.** — Symbole, $C^2H^5(AzH^4)O^{2*}$. — Poids moléculaire, 76. — On l'obtient pur en saturant par du gaz ammoniac sec l'acide acétique cristallisable. C'est un sel blanc, inodore ; la chaleur le sublime partiellement en en décomposant une portion en eau et *acétamide* : $C^2H^5(AzH^4)O^2 - H^2O = AzH^2(C^2H^5O)$. Chauffé avec de l'anhydride phosphorique, il perd les éléments de 2 molécules d'eau en donnant de l'*acétonitrile* ou *cyanure de méthyle* :

$$C^2H^5(AzH^4)O^2 - 2H^2O = CH^5(CAz).$$

de même que le formiate d'ammonium donne, sous l'influence de la chaleur, de l'acide cyanhydrique.

L'acétate d'ammonium est déliquescent et très-soluble dans l'eau et l'alcool. Sa solution aqueuse s'obtient en neutralisant de l'acide acétique faible par du carbonate d'ammonium. Cette solution perd de l'ammoniaque lorsqu'on la chauffe, et donne un acétate acide, cristallisable en fines aiguilles. On obtient encore ce sel acide $C^2H^5(AzH^4)O^2.C^2H^4O^2$, à l'état de sublimé blanc, en chauffant parties égales de sel ammoniac et d'acétate de potasse ; la moitié de l'ammoniaque est mise en liberté.

On connaît plusieurs dérivés chlorés et bromés de l'acétate d'ammo-

(*) L'acide acétique est $C^2H^4O^2$, et son radical *acétyle* C^2H^5O. L'acide acétique cristallisable ou glacial est de l'acide acétique privé de tout mélange d'eau.

Digitized by Google

nium : on les obtient en saturant par l'ammoniaque les dérivés correspondants de l'acide acétique ; le plus connu de ces dérivés est le *trichloracétate* $C^2Cl^3(AzH^4)O^2,2H^2O$, cristallisable en prismes fusibles à 80° et très-solubles dans l'eau. Chauffé avec l'anhydride phosphorique, il donne la *trichloracétonitrile* ou *cyanure de chlorométhyle* $CCl^3(CAz)$.

L'*acide thiacétique* se combine à l'ammoniaque pour donner le thiacétate d'ammonium $C^2H^3(AzH^4)OS$; les acides propionique et acrylique donnent le propionate $C^3H^5(AzH^4)O^2$ et l'acrylate d'ammonium $C^3H^3(AzH^4)O^2$, dont le mode de préparation et les propriétés se rapprochent beaucoup de ceux de l'acétate d'ammonium.

240. **Cyanate d'ammonium.** — Symbole, $AzH^4.CAzO$. — Poids moléculaire, 60. — Lorsqu'on dirige des vapeurs d'acide cyanique dans du gaz ammoniac sec, on obtient un composé volumineux, blanc, cristallin, qui est le cyanate d'ammonium ; ce sel se dissout très-facilement dans l'eau ; les acides en séparent de l'acide cyanique qui se décompose aussitôt ; les alcalis en dégagent de l'ammoniaque ; on l'obtient également en solution, par l'action du chlorure d'ammonium sur le cyanate d'argent. Ce sel chauffé doucement, soit à l'état solide, soit en solution, ou simplement abandonné à lui-même, éprouve une modification isomérique remarquable : il se transforme en *urée* ou carbodiamide $Az^2H^4(CO)''$, composé cristallisable dont les propriétés ne sont plus ni celles des cyanates ni celles des sels ammoniacaux.

241. **Sulfocyanate d'ammonium.** — Symbole, AzH^4CAzS. — Poids moléculaire, 76. — On prépare ce sel en décomposant le sulfocyanate de cuivre par le sulfhydrate d'ammonium, et évaporant la liqueur filtrée, ou bien en chauffant de l'acide cyanhydrique aqueux avec une solution de soufre dans le sulfhydrate d'ammonium $HCAz + AzH^3 + S = AzH^4CAzS$. Il est très-soluble dans l'eau et dans l'alcool, et on l'obtient le plus facilement cristallisé à l'aide de ce dernier dissolvant. Il peut pourtant se séparer aussi, en cristaux, de sa solution aqueuse, en évaporant celle-ci au-dessus d'acide sulfurique. Il fond à 145° en un liquide incolore qui, à 200°, se décompose en sulfure de carbone, sulfhydrate d'ammonium et mélam :

$$4(AzH^4.CHAz) = CS^2 + 2(AzH^4)HS + C^3H^6Az^6$$

Sels ammoniacaux des acides bibasiques.

242. **Sulfite acide d'ammonium.** — Symbole, AzH^4HSO^3. — Poids moléculaire, 99. — Ce sel se forme soit en sursaturant de l'ammoniaque par de l'acide sulfureux, soit en soumettant à la distillation le

Digitized by Google

sulfite neutre, qui, dans ce cas, se dédouble en ammoniaque et sulfite acide.

Le *sélénite acide d'ammonium* AzH^4HSeO^3 forme, comme le sel précédent, des aiguilles cristallines stables à l'air.

243. **Sulfite d'ammonium.** — Symbole, $(AzH^4)^2SO^3$. — Poids moléculaire, 116. — L'acide sulfureux se dissout dans un excès d'ammoniaque, avec élévation de température. Par le refroidissement de la solution, le sel cristallise en prismes incolores, à six faces, terminés par des pyramides. A l'air, il se transforme peu à peu en sulfate. Il se dissout dans moins de son poids d'eau froide, et sa solution perd de l'ammoniaque par l'ébullition. Le sel cristallisé étant chauffé perd de l'ammoniaque et donne un sublimé formé en grande partie de sulfite acide, mais renfermant aussi du thionamate d'ammonium, et peut-être de la thionamide.

Le *sélénite* correspondant $(AzH^4)^2SeO^3$ cristallise en prismes quadrangulaires.

244. **Sulfate acide d'ammonium.** — Symbole, $(AzH^4)HSO^4$. — Poids moléculaire, 115. — Ce sel s'obtient en saturant d'ammoniaque une quantité déterminée d'acide sulfurique et en y ajoutant ensuite une quantité d'acide égale à la première. Il cristallise en rhomboèdres déliés et en lamelles. Il est déliquescent, à réaction acide et se dissout dans son poids d'eau froide.

245. **Sulfate d'ammonium.** — Symbole, $(AzH^4)^2SO^4$. — Poids moléculaire, 132. — Ce sel est obtenu industriellement au moyen des eaux de condensation des usines à gaz, eaux qui contiennent du carbonate et du sulfhydrate impurs; on les distille, on les neutralise par de l'acide sulfurique, on les filtre sur du gypse et on les évapore à cristallisation. Le sel brut sert principalement comme engrais et pour la fabrication de l'alun ammoniacal. On l'obtient à l'état de pureté en traitant par l'acide sulfurique le carbonate d'ammonium pur. Il forme des cristaux rhomboïdaux, incolores et transparents, isomorphes avec le sulfate de potassium. Sa densité est égale à 1,75; il devient à peine humide à l'air. Il se dissout dans 2 parties d'eau froide et dans 1 partie d'eau bouillante. Il décrépite par la chaleur, fond à 140° et se décompose à une température beaucoup plus élevée : les produits qui se forment dans cette décomposition n'ont pas été examinés; ils paraissent renfermer du sulfate acide et du sulfite acide d'ammonium, du sulfamate d'ammonium et un peu de sulfamide.

L'*hyposulfite d'ammonium* $(AzH^4)^2S^2O^3$ est déliquescent et très-soluble; il cristallise en lamelles rhomboïdales.

246. **Carbonate acide d'ammonium.** — Symbole, AzH^4HCO^3. — Poids

Digitized by Google

MOLÉCULAIRE, 79. — C'est le plus stable des carbonates ammoniacaux. Par l'action de l'air ils se transforment tous en carbonate acide. On a trouvé ce sel en cristaux volumineux dans le guano de la Patagonie. On l'obtient en exposant à l'air le sesquicarbonate ammonique, ou en traitant ce sel par l'eau froide, et, mieux encore, par l'alcool, qui dissout du carbonate neutre, tandis que le carbonate acide reste presque entièrement indissous. On peut aussi saturer d'acide carbonique le carbonate d'ammonium du commerce. Enfin, on l'obtient en cristaux dérivant du système rhomboïdal en traitant le sesquicarbonate par l'eau bouillante et laissant refroidir la solution dans un flacon, à l'abri de l'air. Le carbonate acide d'ammonium se volatilise lentement à la température ordinaire. Sa densité est égale à 1,59; il est soluble dans 8 parties d'eau froide. Sa solution perd peu à peu, à 36°, une partie de son acide carbonique; au-dessous de cette température, cette altération est rapide. Traité à chaud par de l'alcool, il perd également de l'acide sulfurique et se transforme en carbonate neutre.

247. **Carbonate d'ammonium.** — SYMBOLE, $(AzH^4)^2CO^3$. — POIDS MOLÉCULAIRE, 96. — On ne connaît pas ce sel à l'état de liberté, mais seulement en solution. Lorsqu'on dissout le sesquicarbonate dans de l'alcool et qu'on sature par de l'ammoniaque, on ne précipite que du sesquicarbonate. En pharmacie, on obtient le carbonate neutre en distillant du sel ammoniac avec du carbonate de potasse en présence d'alcool, ou bien en dissolvant à chaud le sesquicarbonate dans de l'alcool, opération dans laquelle il se dégage de l'acide carbonique. On obtient de même sa solution aqueuse, que l'on peut aussi préparer en neutralisant avec soin une solution de sesquicarbonate par de l'ammoniaque. Du carbonate d'ammonium neutre, ajouté à du chlorure de baryum, doit donner une liqueur filtrée exempte de baryte hydratée, dont la présence peut être facilement constatée si la liqueur renferme un excès d'ammoniaque. Le carbonate d'ammonium forme la majeure partie des principes salins contenus dans les eaux de distillation du gaz et des matières animales.

248. **Sesquicarbonate d'ammonium.** — SYMBOLE, $H^2(AzH^4)^4(CO^3)^3$, ou $2AzH^4HCO^3.(AzH^4)^2CO^3$. — POIDS MOLÉCULAIRE, 254. — On obtient ce sel en dissolvant le carbonate du commerce dans de l'ammoniaque très-concentrée et ajoutant de l'alcool à cette solution; il se dépose ainsi en prismes rectangulaires renfermant 2 molécules d'eau de cristallisation. L'eau froide ou un excès d'alcool transforment ces cristaux en carbonate neutre en affectant la forme caractéristique de ce sel. Exposé à l'air, il se transforme en carbonate acide.

Digitized by Google

La composition du sesquicarbonate du commerce peut être exprimée par la formule $2AzH^4HCO^5.(AzH^3)^2CO^2$. Cette formule exprime que le carbonate neutre contenu dans ce sel a perdu une molécule d'eau pour se transformer en carbamate d'ammonium $\left.\begin{matrix} AzH^2(CO)'' \\ AzH^4 \end{matrix}\right\}O$. On préparait autrefois ce sel en sublimant les produits de la distillation des os ou autres substances animales; on l'obtient maintenant en calcinant dans des cornues en fonte un mélange de sel ammoniac et de craie, on condense les vapeurs dans de vastes chambres de plomb, et on purifie le produit par une nouvelle sublimation à une basse température :

$$6AzH^4Cl + 3CaCO^5 = 2AzH^4HCO^5.(AzH^3)^2CO^2 + H^2O + 2AzH^3 + 3CaCl^2.$$

Il se présente en masses blanches, transparentes et fibreuses, d'une odeur et d'une saveur très-ammoniacales; il dégage de l'ammoniaque à l'air et se transforme peu à peu en une masse pulvérulente blanche de carbonate acide. L'eau froide et l'alcool enlèvent à ce sel le carbonate ammonique qu'il contient, en laissant un résidu de carbonate acide. L'eau et l'alcool bouillants le transforment, plus ou moins complétement, en carbonate neutre qui se dissout et en acide carbonique qui se dégage. Le sesquicarbonate du commerce est quelquefois souillé par des traces de plomb, de chaux, de produits empyreumatiques, ainsi que de sulfate, d'hyposulfite et de chlorure d'ammonium; le plus souvent, pourtant, il est très-pur.

Rose a décrit encore plusieurs autres carbonates ammoniacaux.

On connaît également des combinaisons de l'ammoniaque avec les homologues de l'acide carbonique, par exemple le glycolate acide $C^2(AzH^4)H^3O^5$ et le lactate acide $C^3(AzH^4)H^5O^5$; ce dernier forme des prismes déliquescents.

249. **Sulfocarbonate d'ammonium.** — Symbole, $(AzH^4)^2CS^3$. — Poids moléculaire, 144. — On prépare cette combinaison en mélangeant du sulfure de carbone avec 10 fois son volume d'alcool saturé d'ammoniaque; quand le mélange a pris une teinte jaune-brun, on le refroidit à 0° et, après une heure, on sépare les cristaux formés de leurs eaux-mères, on les lave à l'alcool et à l'éther, on les sèche dans du papier, pour les conserver dans des flacons bien bouchés. Ce sel est d'un jaune pâle, volatil déjà à la température ordinaire, déliquescent et très-soluble. Sa solution se décompose à l'air en produisant un corps brun foncé qui se forme aussi lorsqu'on arrose ses cristaux d'eau ou d'alcool.

Digitized by Google

250. **Oxalate acide d'ammonium.** — Symbole, $AzH^4HC^2O^4$. — Poids moléculaire, 107. — On obtient ce sel en ajoutant à la solution du sel neutre de l'acide oxalique, ou encore de l'acide sulfurique, chlorhydrique ou azotique; en vertu de sa plus faible solubilité, il se dépose à l'état cristallin. Il cristallise dans le système rhomboïdal avec 1 molécule d'eau. Sa solution est très-acide. Sa densité est égale à 1,61. Sous l'influence d'une température élevée, il se décompose en eau, acide oxamique et autres produits.

251. **Oxalate d'ammonium.** — Symbole, $(AzH^4)^2C^2O^4$. — Poids moléculaire, 124. — On rencontre ce sel tout formé dans le guano. On le prépare en traitant une solution d'acide oxalique par du carbonate d'ammonium jusqu'à neutralisation, et évaporant ensuite à cristallisation. Sa forme cristalline est celle d'un prisme du système rhomboïdal. Sa densité est égale à 1,5. Il est soluble dans 3 parties d'eau froide. Il cristallise avec 1 molécule d'eau qu'il perd à l'air chaud. Soumis à l'action de la chaleur, il se décompose en partie en donnant de l'eau et de l'oxamide, en partie en donnant d'autres produits, entre autres du carbonate d'ammonium et de l'oxyde de carbone :

$$(AzH^4)^2C^2O^4 - 2H^2O = Az^2H^4(C^2O^2)''.$$

252. **Quadroxalate d'ammonium.** — Symbole, $(AzH^4)H^3(C^2O^4)^2$, ou bien $AzH^4HC^2O^4.H^2C^2O^4$. — Poids moléculaire, 197. — Lorsqu'on soumet à l'évaporation une solution à équivalents égaux d'acide oxalique et d'oxalate acide d'ammonium, on obtient, après refroidissement, un sel qui a la composition ci-dessus. Ces cristaux renferment 2 molécules d'eau de cristallisation; ils appartiennent au système du prisme dissymétrique et sont isomorphes avec le sel potassique correspondant. La densité de ces cristaux est égale à 1,65. Ils perdent leur eau de cristallisation à 100° et sont très-solubles dans l'eau bouillante.

253. **Stannate acide d'ammonium.** — Symbole, AzH^4HSnO^3. — Poids moléculaire, 185. — L'acide stannique fraîchement précipité se dissout dans l'ammoniaque; par l'évaporation sur de l'acide sulfurique, la solution laisse un résidu gélatineux qui présente la composition indiquée.

Le *sulfostannate d'ammonium* $(AzH^4)^2SnS^3$ s'obtient en dissolvant le sulfure d'étain SnS^2 dans le sulfhydrate d'ammonium, ou l'acide stannique dans le polysulfure d'ammonium.

On obtient un *silicate d'ammonium*, probablement $(AzH^4)^2SiO^3$, en dissolvant de la silice fraîchement précipitée dans l'ammoniaque. Cette solution se décompose complétement par l'évaporation en ammoniaque qui se dégage et silice qui se dépose.

Digitized by Google

Sels ammoniacaux des acides tribasiques.

254. **Phosphite d'ammonium.** — SYMBOLE, $(AzH^4)^2HPO^3$. — POIDS MOLÉCULAIRE, 116. — L'hypophosphite d'ammonium $(AzH^4)H^2PO^2$ est peu connu. Le phosphite s'obtient en neutralisant l'acide phosphoreux par de l'ammoniaque et évaporant à cristallisation. Il forme de gros prismes déliquescents à quatre pans, et terminés par des pointements. La chaleur le décompose en ammoniaque, eau, hydrogène phosphoré et acide métaphosphorique.

255. **Phosphate acide mono-ammonique.** — SYMBOLE, $(AzH^4)H^2PO^4$. — POIDS MOLÉCULAIRE, 115. — S'obtient par addition d'acide phosphorique au phosphate acide diammonique ou à de l'ammoniaque, jusqu'à ce que la solution soit très-acide et qu'elle ne précipite pas le chlorure de baryum ; par l'évaporation de la liqueur, le phosphate cristallise dans le système tétragonal. Il se décompose par la chaleur en eau, ammoniaque et acide métaphosphorique. Il est moins soluble que le sel suivant.

256. **Phosphate acide diammonique.** — SYMBOLE, $(AzH^4)^2HPO^4$. — POIDS MOLÉCULAIRE, 132. — Ce sel s'obtient en grand en précipitant par un léger excès de carbonate d'ammoniaque, le phosphate bicalcique (cendres d'os traitées par l'acide chlorhydrique ou sulfurique), filtrant et évaporant ; on le purifie par de nouvelles cristallisations. Il forme de gros cristaux, incolores et transparents, appartenant au système du prisme rhomboïdal droit. Sa saveur est fraîche et salée, sa réaction légèrement alcaline. Il est efflorescent à l'air en perdant de l'ammoniaque. Il exige 4 parties d'eau froide et une quantité plus faible d'eau chaude pour se dissoudre. Ses solutions étendues se transforment par l'ébullition en phosphate monobasique. La chaleur rouge le décompose entièrement en donnant de l'acide métaphosphorique :

$$(AzH^4)^2HPO^4 - (2AzH^3 + H^2O) = HPO^3.$$

257. **Phosphate neutre d'ammonium.** — SYMBOLE, $(AzH^4)^3PO^4$. — POIDS MOLÉCULAIRE, 149. Se sépare en bouillie cristalline par l'addition d'ammoniaque au phosphate diammonique. La dessiccation lui fait perdre de l'ammoniaque et le transforme de nouveau en phosphate diammonique.

258. **Arsénite d'ammonium.** — Il paraît exister deux arsénites d'ammonium, $AzH^4H^2AsO^3$ et $(AzH^4)^2HAsO^3$, mais qui n'ont ni l'un ni l'autre de propriétés caractéristiques. Le premier forme un précipité gélatineux,

Digitized by Google

cristallin, lorsqu'on traite de l'anhydride arsénieux pulvérisé par de l'ammoniaque aqueuse; d'après M. Pasteur, ce sel cristallise en prismes rhomboïdaux droits dans lesquels deux arêtes sont remplacées par des faces, ce qui en fait des tables hexagonales. Ce sel, ainsi que l'autre, exposé à l'air ou traité par un excès d'eau, se décompose en ammoniaque et acide arsénieux.

On obtient un *sulfarsénite d'ammonium* $(AzH^4)^2HAsS^3$ en dissolvant du sulfure d'arsenic As^2S^3 dans du sulfhydrate d'ammonium. L'alcool précipite de cette solution des cristaux plumeux qui constituent le sel normal $(AzH^4)^3AsS^3$. Celui-ci est altérable à l'air.

259. **Arséniate mono-ammonique.** — Symbole, $AzH^4.H^2AsO^4$. — Poids moléculaire, 159. — Il forme de gros cristaux isomorphes avec le phosphate correspondant; on les obtient en évaporant une solution d'ammoniaque neutralisée par de l'acide arsénique. Ce sel est déliquescent; sa réaction est très-acide. On connaît un sulfarséniate correspondant $(AzH^4)H^2AsS^4$, soluble dans l'alcool.

L'antimoniate d'ammonium qui se sépare par le refroidissement d'une solution d'acide antimonique dans une solution bouillante d'ammoniaque, paraît avoir pour composition $AzH^4H^2SbO^4.H^2O$.

260. **Arséniate diammonique,** $(AzH^4)^2HAsO^4$. — Poids moléculaire, 176. — On ajoute de l'ammoniaque à une solution concentrée d'acide arsénique jusqu'à ce qu'il se forme un précipité, on redissout celui-ci en chauffant la liqueur, et, par le refroidissement, ce sel se dépose en beaux cristaux isomorphes avec le phosphate diammonique. Il a une réaction alcaline et est légèrement déliquescent.

On prépare le sulfarséniate correspondant en dissolvant le pentasulfure d'arsenic dans le sulfhydrate d'ammonium.

261. **Arséniate d'ammonium,** $(AzH^4)^3AsO^4$. — Poids moléculaire, 193. — Ce sel se sépare à l'état d'une bouillie cristalline lorsqu'on ajoute de l'ammoniaque à la solution du sel précédent. Il perd de l'ammoniaque à l'air.

Le sulfarséniate $(AzH^4)^3AsS^4$ s'obtient en dissolvant le pentasulfure d'arsenic dans un excès de sulfhydrate d'ammonium à une douce chaleur et ajoutant ensuite de l'alcool à la solution; le sulfarséniate normal se sépare alors en prismes incolores, assez stables, tandis qu'il reste en dissolution du sulfarséniate mono-ammonique.

On obtient le sulfantimoniate $(AzH^4)^3SbS^4$ en dissolvant du sulfure d'antimoine dans le sulfure d'ammonium chargé de soufre et précipitant par l'alcool.

262. **Cyanurate mono-ammonique.** — Symbole, $AzH^4.H^2(CAz)^3O^3$. — Poids moléculaire, 146. — Ce sel se forme par l'addition d'ammoniaque

Digitized by Google

à une solution aqueuse chaude d'acide cyanurique ; il se sépare par le refroidissement en prismes blancs très-brillants, efflorescents, renfermant 1 molécule d'eau de cristallisation. On l'obtient en aiguilles enchevêtrées sublimées, par la distillation sèche de l'acide urique. On ne connaît ni le cyanurate neutre ni le cyanurate diammonique.

263. **Borate acide d'ammonium** (BIBORATE).—SYMBOLE, $(AzH^4)H^5B^2O^6$. —POIDS MOLÉCULAIRE, 141. — On a décrit plusieurs borates ammoniques ; celui-ci, correspondant au borax octaédrique, et le tétraborate, sont les mieux caractérisés. On obtient le biborate en dissolvant de l'acide borique dans une solution chaude d'ammoniaque ; il cristallise par le refroidissement en octaèdres rhomboïdaux aigus, avec des arêtes et des sommets tronqués. Il se dissout dans 12 parties d'eau froide ; sa réaction est sensiblement alcaline. Il est efflorescent, perd de l'eau et de l'ammoniaque à l'air, et se transforme en tétraborate $(AzH^4)H^5Bo^4O^9$. On obtient également ce dernier sel en saturant d'acide borique de l'ammoniaque bouillante et refroidissant lentement ; il cristallise en prismes hexagones, opaques, appartenant au système rhomboïdal. Il se dissout dans 8 pour 100 d'eau froide ; sa saveur est amère et sa réaction légèrement alcaline. Sa solution perd de l'ammoniaque par l'ébullition. Ses cristaux sont stables à l'air ; calcinés, ils laissent de l'anhydride borique vitreux.

Sels métalliques ammoniés.

264. Un grand nombre de sels métalliques, chlorures, sulfates, azotates, etc., peuvent absorber le gaz ammoniac et s'y combiner. Nous nous bornerons à considérer ici les combinaisons formées ainsi par les protochlorures et les bichlorures. Pour certains protochlorures, tels que les chlorures cuivreux CuCl et mercureux HgCl la forme générale de la combinaison est $MCl.AzH^3$; pour d'autres, comme le chlorure d'argent, elle est $MCl,2AzH^3$; on en connaît une qui renferme $2MCl.3AzH^3$. Les bichlorures tels que le chlorure de zinc, le chlorure mercurique, donnent des combinaisons $MCl^2.AzH^3$ qui se forment à une température élevée ; d'autres, les chlorures cuivrique, platineux, de zinc, donnent des combinaisons ayant pour formule $MCl^2.2AzH^3$. Les chlorures de cadmium, de zinc, et les chlorures cuivrique et platineux, produisent des combinaisons $MCl^2.4AzH^3$. Les chlorures de cadmium et de cuivre donnent en outre, comme le chlorure de nickel, des combinaisons $MCl^2.6AzH^3$. Enfin, les chlorures de strontium et de calcium se combinent à 8 molécules d'ammoniaque et forment les composés $MCl^2.8AzH^3$. Quelques chimistes considèrent ces sels comme des sels d'ammonium dont un ou plusieurs atomes d'hydrogène sont remplacés par un ou

Digitized by Google

plusieurs atomes de métal ou d'ammonium, ce qui est loin d'être invraisemblable; ils les représentent alors par les formules :

$$M'Cl + AzH^3 = Az\left\{\begin{matrix}H^3\\M'\end{matrix}\right\}Cl$$

$$M'Cl + 2AzH^3 = Az\left\{\begin{matrix}H^2\\M'AzH^4\end{matrix}\right\}Cl$$

$$M''Cl^2 + 2AzH^3 = Az^2\left\{\begin{matrix}H^6\\M''\end{matrix}\right\}Cl^2$$

$$M''Cl^2 + 4AzH^3 = Az^2\left\{\begin{matrix}H^4\\M''(AzH^4)^2\end{matrix}\right\}Cl^2$$

$$M''Cl^2 + 6AzH^3 = Az^2\left\{\begin{matrix}H^2\\M''(AzH^4)^4\end{matrix}\right\}Cl^2$$

$$M''Cl^2 + 8AzH^3 = Az^2\left\{\begin{matrix}M''\\(AzH^4)^6\end{matrix}\right\}Cl^2$$

Un certain nombre de ces sels complexes peuvent encore former des sels doubles avec des chlorures métalliques; c'est parmi ces sels doubles qu'on peut ranger le chlorure de mercurammonium qui se forme à une température élevée et qui renferme $Az^2(Hg''H^6)Cl^2 + HgCl^2$, ainsi que le chloramidure d'argent $2AgCl.3AzH^3$ qu'on peut écrire $Az\left\{\begin{matrix}(AzH^4)^2\\AgH\end{matrix}\right\}Cl, AgCl$.

L'action de l'ammoniaque sur un chlorure ou sur un autre sel peut, ainsi que cela a été indiqué, donner naissance à plusieurs combinaisons; c'est ainsi que le chlorure mercurique peut donner le précipité blanc fusible, $Az^2H^6Hg''Cl^2$, le précipité infusible $AzH^2Hg''Cl$, et l'hydrate de chlorotétramercurammonium $AzHg''^2Cl.H^2O$.

On obtient généralement ces combinaisons par l'action de l'ammoniaque sur les chlorures secs ou en dissolution ; ces combinaisons ammoniées diffèrent le plus souvent déjà par leur aspect extérieur ; ainsi, tandis que le chlorure mercureux est blanc, sa combinaison ammoniée AzH^3HgCl est noire ; le chlorure platineux $PtCl^2$ ne ressemble nullement au sel vert de Magnus $Az^4H^6PtCl^2$. Beaucoup de ces sels sont solubles dans l'eau et cristallisables ; tels sont les composés $Az^2H^6Zn''Cl^2$ et $Az^2H^6Hg''Cl^2$. Sous l'influence d'une température s'élevant graduellement, la plupart d'entre eux perdent de l'ammoniaque et donnent une combinaison moins ammoniacale ; par exemple :

$$Az^2\left\{\begin{matrix}H^2\\Cu''(AzH^4)^4\end{matrix}\right\}Cl^2 - 4AzH^3 = Az^2\left\{\begin{matrix}H^6\\Cu''\end{matrix}\right\}Cl^2$$

$$2Az^2\left\{\begin{matrix}H^6\\Zn''\end{matrix}\right\}Cl^2 - 2AzH^3 = Az^2\left\{\begin{matrix}H^6\\Zn''\end{matrix}\right\}Cl^2, ZnCl^2.$$

Digitized by Google

L'action d'une température plus élevée sur ces composés est très-variable ; quelques-uns, comme ceux de l'argent, du calcium, perdent toute leur ammoniaque et laissent un résidu de chlorure métallique ; d'autres éprouvent une réduction. Le chlorure de cupricammonium, par exemple, se transforme en chlorure de cuprosum ; les chlorures de nickelammonium et de platosammonium sont réduits à l'état métallique. Le chlorure double de zinc et de zincammonium $Az^2(H^6Zn)Cl^2.ZnCl^2$ et le chloromercurate de mercurammonium $Az^2(H^6Hg)Cl^2.HgCl^2$, par contre, sont fusibles et volatils sans décomposition. Les dérivés ammoniés des sulfates, azotates, etc., correspondent, en général, à ceux des chlorures.

Les radicaux ammonio-métalliques, peuvent passer, plus souvent qu'on ne le pense généralement, d'une combinaison dans une autre, par double décomposition. M. Lea, par exemple, a préparé différents picrates ammonio-métalliques par la décomposition de leurs chlorures par le picrate d'ammonium.

La description particulière des sels ammonio-métalliques trouvera sa place à l'étude des métaux eux-mêmes. Les métaux d'une atomicité plus élevée donnent naturellement des combinaisons ammoniées d'une nature plus complexe.

264 *a*. [**Hydroxylamine** ou **oxyammoniaque**. — Symbole, AzH^3O. — Poids moléculaire, 33. — Cette base se produit par la réduction de l'azotate d'éthyle (50 p.), par l'étain (120 p.), en présence de l'acide chlorhydrique (500 p. de 1,12 de densité) ; le mélange s'échauffe et il se dégage peu d'hydrogène. On précipite par l'hydrogène sulfuré l'étain dissous et l'on fait cristalliser la liqueur filtrée. Elle renferme du chlorure d'ammonium et du chlorhydrate d'hydroxylamine ou chlorure d'oxyammonium. Le premier est tout à fait insoluble dans l'alcool absolu ; le second y est soluble, ce qui permet de les séparer.

L'hydroxylamine n'a pas encore été obtenue pure, mais on peut l'obtenir en solution aqueuse en décomposant son sulfate par une quantité d'eau de baryte exactement suffisante. Cette solution est très-alcaline, elle ne laisse aucun résidu par l'évaporation ; on peut la faire bouillir sans décomposition apparente, et si l'on condense les vapeurs, celles-ci donnent par la saturation avec de l'acide chlorhydrique un mélange de chlorhydrates d'ammoniaque et d'hydroxylamine.

La formation de l'hydroxylamine par l'azotate d'éthyle peut se représenter par l'équation

$$(C^2H^5)AzO^3 + 6H = AzH^3O + H^2O + C^2H^6.HO.$$

Digitized by Google

L'hydroxylamine forme des sels cristallisables ; leurs solutions, traitées par de la potasse caustique, donnent un dégagement d'azote et d'ammoniaque :

$$3AzH^3O = 2Az + AzH^3 + 3H^2O.$$

Broyés avec de l'oxyde de cuivre, ils produisent, à la température ordinaire, un dégagement de gaz parmi lesquels se trouve du bioxyde d'azote AzO. Ces sels peuvent être envisagés comme une combinaison d'hydroxylamine et d'un acide, ou comme un acide dont l'hydrogène est remplacé par de l'oxyammonium $(AzH^4O)'$. On les obtient en saturant la base libre par un acide, ou bien par double décomposition.

Chlorhydrate d'hydroxylamine, $AzH^3O.HCl$ ou $(AzH^4O).Cl$. Ce sel s'obtient directement dans la préparation de l'hydroxylamine ; il cristallise en longs prismes ou en tables hexagonales solubles dans l'eau et dans l'alcool. Chauffé au-dessus de 110°, il fond et se décompose vivement en donnant de l'azote, de la vapeur d'eau, de l'acide chlorhydrique et du sel ammoniac.

Azotate d'hydroxylamine, $AzH^3O.HAzO^3$ ou $(AzH^4O).AzO^3$. — Il est incristallisable et forme un liquide visqueux, soluble dans l'eau et dans l'alcool ; il se décompose facilement par la chaleur :

$$AzH^3O.HAzO^3 = 2H^2O + 2AzO.$$

Sulfate d'hydroxylamine, $(AzH^3O)^2.H^2SO^4$ ou $(AzH^4O)^2.SO^4$. — Il est très-soluble dans l'eau, l'alcool le précipite en aiguilles de sa solution aqueuse.

Oxalate d'hydroxylamine, $(AzH^3O)^2.H^2C^2O^4$. — Il se dépose en prismes brillants de sa solution aqueuse concentrée.

Le phosphate a aussi été obtenu à l'état cristallisé. (W. Lossen.)

En agissant sur les éthers, l'hydroxylamine se comporte d'une manière analogue à l'ammoniaque, de l'alcool est régénéré et il se forme un composé comparable aux amides. Ainsi, en réagissant sur l'éther oxalique, il produit de l'alcool et de l'acide oxalohydroxamique $C^2H^4Az^2O^4$ différant de l'oxamide par 2 atomes d'oxygène en plus :

$$(C^2H^5)^2C^2O^4 + 2AzH^3O = C^2H^4Az^2O^4 + C^2H^6O.$$

Cet acide oxalohydroxamique peut être rapporté comme l'oxamide au type diamine.

$$Az^2\begin{cases}C^2O^2\\(OH)^2\\H^2\end{cases}$$

Acide oxalohydroxamique.

$$Az^2\begin{cases}C^2O^2\\H^2\\H^2\end{cases}$$

Oxamide.

Digitized by Google

Mais ce qui les distingue essentiellement c'est que le dérivé amidé de l'hydroxylamine possède des propriétés acides. (H. Lossen.)]

Combinaisons oxygénées de l'azote.

265. Considérés à un certain point de vue, les acides de l'azote ont une constitution anormale. Nous avons vu que les hydrures du chlore, du soufre, forment une série d'oxydes doués des caractères d'acides. De même, le trihydrure de phosphore qui se rapproche de l'ammoniaque par ses propriétés, forme une série de dérivés oxygénés acides, série qui occupe la troisième colonne du tableau qui suit. On devait s'attendre à trouver une semblable série dérivée de l'ammoniaque et correspondant à la quatrième colonne ;

HCl	H^2S	H^3P	H^3Az
$HClO$	—	—	H^3AzO
$HClO^2$	—	H^3PO^2	—
$HClO^3$	H^2SO^3	H^3PO^3	H^3AzO^3
$HClO^4$	H^2SO^4	H^3PO^4	H^3AzO^4.

Mais, sauf l'oxyammoniaque H^3AzO, ces dérivés oxygénés ne sont point connus. L'on connaît, par contre, certains sels qui se rapportent à ces acides, et dans lesquels l'hydrogène est remplacé par un nombre équivalent d'atomes métalliques, tels sont :

l'azotite basique de plomb.	$Pb''HAzO^3$
l'azotate basique de plomb.	$Pb''HAzO^4$
l'azotate tribasique de plomb.	$Pb''^3(AzO^4)^2$
l'azotate basique de bismuth.	$Bi'''AzO^4$
l'azotate mercurique basique.	$Hg''^3(AzO^4)^2$
l'azotate mercureux basique.	Hg'^2HAzO^4.

Toutes ces combinaisons qui sont cristallines et, sauf l'une d'elles, solubles dans l'eau, peuvent être envisagées comme des azotites et des azotates normaux, dérivés des acides orthoazoteux et orthoazotique inconnus, et l'on doit alors considérer les acides azoteux et azotique ordinaires comme dérivés de ces orthoacides par élimination des éléments de 1 molécule d'eau :

$H^3AzO^3 - H^2O = HAzO^2$, acide azoteux ; $MAzO^2$, azotites.
$H^3AzO^4 - H^2O = HAzO^3$, acide azotique ; $MAzO^3$, azotates.

Nous voyons effectivement que les acides et les sels oxygénés normaux du phosphore, qui sont tribasiques, donnent des acides et des

Digitized by Google

sels monobasiques bien caractérisés, en perdant 1 molécule d'eau ou 1 molécule de base, par exemple :

Acide orthophosphorique $H^3PO^4 - H^2O = HPO^3$, acide métaphosphorique;
MPO^3, métaphosphates.

Mais il existe une différence fondamentale entre les modifications des phosphates et des azotates, c'est que les orthophosphates sont les phosphates ordinaires, et que les métaphosphates ne se présentent qu'exceptionnellement, tandis que les sels formés par l'acide azotique sont habituellement des méta-azotates et que les ortho-azotates ne sont que des exceptions. Il est à remarquer en outre, que l'acide azotique et les azotates se distinguent de certains acides oxygénés ternaires normaux, tels que les acides chlorique, sulfureux, phosphoreux, et de leurs sels en ce qu'ils sont saturés d'oxygène et d'une stabilité relative, tandis que ces derniers sont, à la fois, facilement oxydables et facilement réductibles.

266. Les azotites et les azotates se transforment assez facilement les uns dans les autres. Les premiers passent à l'état d'azotates, sous l'influence des agents oxydants ou par l'ébullition de leurs solutions à l'air ; les azotates alcalins, par contre, sont transformés, par une calcination ménagée, en azotites et oxygène. Les azotates alcalins, ainsi que quelques autres, sont également transformés en azotites, par l'action réductrice de certains métaux.

L'oxydation de l'ammoniaque peut donner naissance soit à des azotites, soit à des azotates, et, inversement, ces sels et leurs acides se transforment de nouveau en ammoniaque lorsqu'on y fixe de l'hydrogène. Ainsi, il se dégage de l'ammoniaque lorsqu'on fait bouillir du zinc avec une solution concentrée de potasse caustique à laquelle on a ajouté un azotite ou un azotate. Lorsque, au contraire, on dirige un courant de gaz ammoniac sur un mélange de chaux et d'oxyde ferrique, il se produit de l'azotate de calcium. L'acide azoteux $HAzO^2$ est l'aldéhyde de l'acide azotique, mais l'aldéhyde de l'acide azoteux est inconnue. Par contre, on connaît les deux chloraldéhydes $ClAzO$ et $ClAzO^2$; celles-ci se transforment très-rapidement en acides azoteux et azotique, sous l'influence de l'eau, en échangeant leur chlore contre le radical HO du peroxyde d'hydrogène :

$$ClAzO + H^2O = HCl + HO.AzO \text{ ou } HAzO^2$$
$$ClAzO^2 + H^2O = HCl + HO.AzO^2 \text{ ou } HAzO^3$$

Le radical nitrosyle, AzO, se combine avec le chlore en deux proportions, le chlorure de nitrosyle (chloraldéhyde nitreuse, $ClAzO$), et le

Digitized by Google

bichlorure de nitrosyle ou acide chloroazotique Cl^2AzO. Cette dernière combinaison existe dans l'eau régale ; traitée par l'eau, elle fournit de l'acide azoteux et de l'acide azotique :

$$2Cl^2AzO + 3H^2O = 4HCl + HAzO^2 + HAzO^3.$$

L'azote donne avec l'oxygène les combinaisons suivantes qui forment une série continue :

	Az^2O	Oxyde azoteux (protoxyde d'azote).
AzO	ou Az^2O^2	Oxyde azotique (bioxyde d'azote).
	Az^2O^3	Anhydride azoteux.
AzO^2	ou Az^2O^4	Peroxyde d'azote ou anhydride hypoazotique.
	Az^2O^5	Anhydride azotique.

Toutes ces combinaisons peuvent être obtenues, directement ou indirectement, à l'aide de l'acide azotique, et elles peuvent toutes servir à régénérer cet acide. Les trois derniers termes de cette série sont des anhydrides qui, par l'action de l'eau, se transforment en acides :

$Az^2O^3 + H^2O = 2HAzO^2$. Acide azoteux.
$Az^2O^4 + H^2O = HAzO^2 + HAzO^3$. Acides azotique et azoteux.
$Az^2O^5 + H^2O = 2HAzO^3$. Acide azotique.

Mais l'acide azoteux est lui-même très-instable et, en présence d'un excès d'eau, se transforme en acide azotique, oxyde azotique ou bioxyde d'azote, et eau :

$$3HAzO^2 = HAzO^3 + 2AzO + H^2O.$$

Oxyde azoteux (protoxyde d'azote).

Symbole, Az^2O. — Poids moléculaire, 44. — Densité, 22. — Volume moléculaire $\square\square$.

267. Ce gaz, connu généralement sous le nom de *protoxyde d'azote*, ne peut pas être obtenu par combinaison directe des éléments qui le composent. On l'obtient, indépendamment du mode de préparation indiqué plus bas, par la réduction des oxydes supérieurs de l'azote sous certaines influences. Découvert par Priestley, en 1766, il fut particulièrement étudié en 1809 par H. Davy, qui, le premier, a fait connaître l'action stimulante produite par son inhalation, et qui, en raison de cette action, l'avait nommé gaz hilarant.

α. Pour le préparer, on chauffe de l'azotate d'ammonium dans un ballon ou dans une cornue, à une température qui ne doit pas atteindre

Digitized by Google

250°. Ce sel fond, entre en ébullition et se décompose totalement en eau et oxyde azoteux :

$$AzH^4AzO^3 - 2H^2O = Az^2O.$$

On peut le recueillir sur de l'eau salée, sur de l'eau tiède ou sur le mercure. Si la température du sel en fusion devenait trop élevée, il se produirait une décomposition beaucoup plus complexe ; il apparaît alors des fumées blanches dues à la formation d'azotate et d'azotite d'ammonium, d'azote, d'oxyde azotique (bioxyde d'azote) et d'ammoniaque. Cette décomposition est même quelquefois accompagnée d'une explosion. L'azotate d'ammonium que l'on emploie pour la préparation de ce gaz, doit être complétement exempt de chlorure d'ammonium, sans quoi l'oxyde d'azote serait souillé par du chlore.

β. Lorsqu'on traite de l'acide azotique, étendu de huit à dix fois son volume d'eau, par la grenaille de zinc, il se dégage lentement du protoxyde d'azote pur :

$$10HAzO^3 + Zn^4 = 4Zn(AzO^3)^2 + 5H^2O + Az^2O.$$

γ. L'oxyde azoteux se forme en outre par la décomposition de l'acide azotique ou des azotates sous l'influence d'une solution de chlorure stanneux ; par l'action de l'acide azotique de 1,2 de densité sur le chlorure d'ammonium ; par l'action d'un courant lent de bioxyde d'azote à travers une solution d'acide sulfureux ou d'un sulfite ; par la décomposition du nitrosulfate d'ammonium par l'eau, et dans un grand nombre d'autres réactions.

268. On a pu liquéfier le protoxyde d'azote en soumettant directement le gaz à une forte pression, ou bien en décomposant l'azotate d'ammonium dans un tube scellé et coudé. Mais cette dernière méthode est dangereuse et incommode, surtout à cause de la grande difficulté avec laquelle ce sel se décompose lorsqu'il est soumis à une forte pression.

Le protoxyde d'azote solide se produit lorsqu'on fait évaporer ce composé liquéfié, par suite du froid produit par cette évaporation, ou bien en soumettant le même liquide au froid produit par un mélange d'anhydride carbonique solide et d'éther. C'est une masse blanche, ressemblant à la neige et fusible vers — 100°. Déposé sur la main, il fond et se volatilise très-rapidement en produisant une ampoule semblable à celle produite par une brûlure. Mélangé de sulfure de carbone et évaporé dans le vide, il produit un froid de — 140°, qui est la température la plus basse qu'on ait encore pu atteindre. Le protoxyde d'azote liquide est incolore, très-mobile, d'un indice de réfraction très-faible. Sa den-

Digitized by Google

sité à + 7°, sous une pression de 50 atmosphères, est égale à 0,908. Il entre en ébullition, sous la pression normale, à — 88°. L'abaissement de température qu'il produit par son évaporation dans le vide, après avoir été mélangé de sulfure de carbone, n'est pas très-inférieur à celui que produit le protoxyde solide.

Le gaz oxyde azoteux est incolore, peu réfringent, d'une odeur agréable et d'une saveur douceâtre. Respiré pendant quatre ou cinq minutes, il produit une ivresse gaie, accompagnée souvent de mouvements musculaires involontaires et d'un rire désordonné. Les animaux exposés à l'action de ce gaz sont inquiets et agités et meurent au bout de quelque temps. L'oxyde azoteux est un peu soluble dans l'eau. 100 volumes d'eau en dissolvent 130 volumes à 0°, 78 volumes à 15°, et 61 volumes à 24°. L'alcool le dissout en beaucoup plus forte proportion, car 100 volumes en dissolvent, à 0°, 418 volumes; à 15°, 327 volumes, et à 24°, 285 volumes. Il se dissout également dans l'éther, ainsi que dans les huiles solides ou liquides. A l'état gazeux ou en dissolution, il n'exerce aucune action sur les couleurs végétales. Il est décomposé par l'action d'une série d'étincelles électriques, en produisant 1 volume d'oxygène et 2 volumes d'azote; la même décomposition se produit lorsque l'on fait passer le gaz à travers un tube chauffé au rouge. Il forme des mélanges détonants avec plusieurs gaz combustibles. Lorsqu'on le fait détoner avec son propre volume d'hydrogène, il se forme de l'eau et un volume de gaz azote égal au volume du gaz primitif. Comme l'oxygène, ce gaz entretient la combustion, mais il ne détermine pas comme l'oxygène l'oxydation du bioxyde d'azote. Une allumette présentant un point en ignition se rallume vivement lorsqu'on la plonge dans ce gaz et continue à y brûler en répandant presque la même lumière que dans l'oxygène. Les charbons ardents et les combinaisons carbonées y brûlent facilement avec flamme. D'autres corps combustibles, comme le phosphore, le soufre, brûlent également avec éclat dans l'acide azoteux, mais il faut d'abord les porter à une température élevée. Lorsque l'on chauffe du sodium dans ce gaz, il y brûle en laissant un résidu de gaz azote égal au volume de gaz azoteux primitif. Le fer, le zinc et d'autres métaux y brûlent également lorsqu'on les porte d'abord à une haute température.

Oxyde azotique (bioxyde d'azote).

Symbole, AzO^2. — Poids moléculaire, 30. — Densité, 15. — Volume moléculaire $\square\square$ (*).

(*) Quelques chimistes considèrent la molécule de l'oxyde azotique comme renfer-

Digitized by Google

269. Ce gaz, désigné généralement sous le nom de bioxyde d'azote, se nomme aussi quelquefois *azotyle* ou *nitrosyle*. Il a été étudié en premier lieu, si ce n'est découvert, par Priestley. On peut l'obtenir :

α. Par l'action de la tournure de cuivre sur l'acide azotique d'une densité égale à 1,2 et qu'on obtient en étendant l'acide azotique concentré de deux fois son volume d'eau :

$$Cu^3 + 8HAzO^3 = 3Cu(AzO^3)^2 + 4H^2O + 2AzO.$$

Si la réaction ne commence pas immédiatement, on peut la déterminer par une légère élévation de température, mais plus la température reste basse et plus le gaz qui se dégage est pur. Par l'action d'un acide concentré, ou avec l'intervention de la chaleur, le bioxyde d'azote qui se dégage est mélangé d'une quantité notable de gaz azote.

On opère dans un flacon à deux tubulures renfermant de la tournure de cuivre recouverte d'eau ; on y ajoute peu à peu l'acide par un entonnoir.

D'autres métaux, par exemple le plomb, le mercure, l'argent, le bismuth, décomposent de même l'acide azotique ; mais, dans ce cas, on est obligé d'employer un acide concentré ou d'élever la température.

β. On obtient le bioxyde d'azote en grande quantité, à l'état de pureté, lorsqu'on décompose le salpêtre par une solution de chlorure ferreux dans l'acide chlorhydrique ou de sulfate ferreux dans de l'acide sulfurique étendu :

$$6FeSO^4 + 5H^2SO^4 + 2KAzO^3 = 3Ffe(SO^4)^3 + 2HKSO^4 + 4H^2O + 2AzO.$$

γ. On l'obtient encore plus ou moins pur dans un grand nombre de cas par la réduction des acides azoteux et azotique ; ou par l'oxydation de l'ammoniaque; par exemple, lorsqu'on dirige ce gaz sur une colonne de peroxyde de manganèse chauffé.

270. L'oxyde azotique ou bioxyde d'azote est un gaz incolore, peu soluble dans l'eau, et qu'on peut, par conséquent, recueillir sur la cuve à eau. D'après Henry, l'eau absorbe, à la température ordinaire, $\frac{1}{20}$ de son volume de ce gaz. D'après M. Bunsen, 100 volumes d'alcool à 15° en absorbent 27,4 volumes. On n'a pas encore pu le liquéfier. Il est extrêmement stable, et lorsqu'il est sec, il n'est décomposé ni par la

mant Az^2O^2 ou $(AzO)^2$, analogue à la molécule de chlore Cl^2 qui se dédouble pour entrer en combinaison. Cette molécule ainsi envisagée est anormale, car elle correspond à 4 volumes de vapeur.

Digitized by Google

chaleur rouge, ni par l'étincelle électrique. Il se combine directement à l'oxygène libre, formant des vapeurs rutilantes de composition variable, qui sont absorbées par l'eau en donnant une dissolution acide, tandis que l'oxyde azotique lui-même est sans action sur les couleurs végétales. Grâce à cette réaction caractéristique, il est très-facile de reconnaître la présence d'oxygène libre dans un mélange gazeux. Priestley et Cavendish avaient employé ce gaz pour déterminer quantitativement l'oxygène contenu dans l'air. Mais depuis on l'a remplacé, pour cet usage, par des réactifs beaucoup plus fidèles. En raison de la facilité avec laquelle le bioxyde d'azote se combine à l'oxygène pour produire ensuite des acides en présence de l'eau, on ne connaît ni son odeur, ni sa saveur, ni son action sur les phénomènes de la respiration. L'acide azotique l'absorbe en grande quantité, en donnant probablement du peroxyde d'azote; la dissolution qui se forme ainsi est brune, verte ou bleue, suivant la concentration de l'acide azotique employé. Les solutions des sels ferreux absorbent l'oxyde azotique en se colorant en brun verdâtre presque noir. Cette solution brune renferme 2 atomes de fer pour 1 molécule d'oxyde azotique : $2FeSO^4.AzO$; elle abandonne de nouveau tout le gaz qu'elle a absorbé lorsqu'on la chauffe; mais lorsqu'on l'expose à l'air, elle en absorbe rapidement l'oxygène. L'oxyde azotique forme des combinaisons toutes semblables avec les solutions des sels de chromosum. Les sels de stannosum et de mercurosum l'absorbent également, mais il y a décomposition réciproque. L'oxyde azotique forme également avec le chlorure stannique une combinaison cristallisée, ainsi qu'avec l'acide et l'anhydride sulfuriques.

L'étincelle électrique décompose l'oxyde azotique humide en azote et acide azotique. La limaille de fer humide, la limaille de zinc, les solutions des sulfures, les sulfites acides, le chlorure de stannosum, et d'autres agents réducteurs encore, le transforment lentement en oxyde azoteux, en même temps qu'il se forme souvent de petites quantités d'ammoniaque.

Il se transforme complétement en ammoniaque lorsqu'on le fait passer, mélangé d'hydrogène sulfuré, sur de la chaux portée au rouge. Un mélange de limaille de fer humide et de soufre en opère aussi complétement la réduction, en donnant principalement du gaz azote libre. Inversement, on peut oxyder l'oxyde azotique en le traitant par le peroxyde de plomb ou de manganèse, ou par le protoxyde d'argent: les premiers donnent les azotites correspondants; le dernier donne, en outre, de l'argent métallique réduit. Les corps combustibles continuent à brûler dans l'oxyde azotique; le phosphore et le charbon y brûlent

Digitized by Google

avec éclat. Lorsqu'on dirige un courant d'oxyde azotique sur du charbon chauffé au rouge, il se forme 1 volume d'azote et 1 volume d'anhydride carbonique, pour 2 volumes de gaz décomposé. Le soufre ne continue pas à brûler dans le bioxyde d'azote. Mais un mélange de ce gaz et de vapeur de sulfure de carbone s'enflamme facilement et brûle avec une flamme verte très-lumineuse.

[Le bore amorphe chauffé dans un courant de bioxyde d'azote s'y enflamme et brûle avec une belle flamme verte, en produisant de l'anhydride borique et de l'azoture de bore.]

Le fer chauffé au rouge décompose l'oxyde azotique en mettant la moitié de son volume d'azote en liberté. Le potassium et le sodium le décomposent de même si on les chauffe assez pour qu'ils s'enflamment dans ce gaz.

On peut, dans certaines combinaisons hydrogénées, remplacer 1 atome d'hydrogène par l'oxyde azotique qui est monoéquivalent, comme le sodium par exemple. Ainsi l'alcool C^2H^6O donne de l'éthylate de sodium C^2H^5NaO et du nitroso-alcool ou éther azoteux $C^2H^5(AzO)O$. L'acide sulfurique donne de même du sulfate acide de sodium $NaHSO^4$ et du sulfate acide d'azotyle ou de nitrosyle $H(AzO)SO^4$.

Dans la plupart des cas, l'oxyde azotique fonctionne plutôt comme principe électro-négatif que comme principe électro-positif. Cependant, comme le montrent les exemples précédents, il peut remplacer de l'hydrogène basique. Les relations entre l'oxyde azotique, le chlorure d'azotyle, l'acide azoteux et l'anhydride azoteux sont du même ordre que celles qui existent entre le sodium, le chlorure de sodium, l'hydrate et l'oxyde de sodium.

Na	NaCl	NaHO	Na^2O
AzO	(AzO)Cl	(AzO)HO	$(AzO)^2O$

D'après les recherches de M. Weltzien, l'oxyde azotique est quelquefois diatomique ou susceptible de remplacer 2 atomes d'hydrogène, hypothèse qui est rendue très-probable pas ce fait que l'oxyde azotique peut se combiner au chlore en deux proportions pour former un protochlorure et un bichlorure.

271. **Chlorure de nitrosyle.** — Symbole, AzOCl. — Poids moléculaire, 65,5. — Densité de vapeur, 32,75. □□. — Cette combinaison est la chloraldéhyde de l'acide azoteux $HAzO^2$.

α. On l'obtient par l'union directe du chlore et du bioxyde d'azote. 1 volume de chlore se combine à 2 volumes d'oxyde d'azote pour former 2 volumes de chlorure de nitrosyle.

Digitized by Google

β. Il constitue le produit principal de décomposition de l'acide chloroazotique ou eau régale.

γ. [Il se forme aussi par l'action du perchlorure de phosphore sur l'azotate de sodium. (Naquet.)

δ. Enfin, M. R. Müller l'a également obtenu par l'action du gaz acide chlorhydrique sur le peroxyde d'azote cristallisé, à — 22° :

$$4AzO^2 + 3HCl = 2AzOCl + AzO^2Cl + HAzO^3 + H^2O ;$$

ainsi que par l'action du perchlorure de phosphore sur les vapeurs du peroxyde d'azote, à + 24° :

$$AzO^2 + PCl^5 = AzOCl + Cl + POCl^3.]$$

Le chlorure de nitrosyle est un gaz jaune orange foncé. Lorsqu'on le reçoit dans un récipient entouré d'un mélange de glace et de sel, il se condense en un liquide rouge, fumant, possédant l'odeur caractéristique de l'eau régale. Il bout à — 5° (R. Müller.)

Comme les chloraldéhydes en général, le chlorure de nitrosyle est décomposé par l'eau en acide chlorhydrique et acide oxygéné correspondant, c'est-à-dire, acide azoteux. Il réagit d'une manière analogue sur les hydrates alcalins, en formant le chlorure et l'azotite correspondants :

$$AzOCl + 2HKO = KCl + K(AzO)O + H^2O.$$

Le mercure le décompose en produisant du calomel et de l'oxyde azotique :

$$AzOCl + Hg = HgCl + AzO.$$

Il n'attaque ni l'or ni le platine.

272. **Bichloruré de nitrosyle.** — Symbole, $AzOCl^2$. — Poids moléculaire, 101. — Cette combinaison, nommée gaz chloronitrique par Gay-Lussac qui l'a découverte, se forme lorsqu'en distillant au bain-marie, à une douce chaleur, un mélange de 1 partie d'acide azotique concentré avec 3 parties environ d'acide chlorhydrique, on dirige les produits de la distillation dans un récipient entouré de glace, pour retenir l'acide entraîné, puis dans un tube en U entouré d'un mélange réfrigérant de glace et de sel. Le dichlorure de nitrosyle se condense dans ce tube, tandis que du chlore libre se dégage :

$$HAzO^3 + 3HCl = AzOCl^2 + 2H^2O + Cl.$$

Le bichlorure de nitrosyle forme un liquide rouge, transparent, fu-

Digitized by Google

mant à l'air et que l'on peut dessécher sur du chlorure de calcium. Il bout à — 7°, en se transformant en un gaz fortement coloré en jaune citron, d'une forte odeur d'eau régale. Traité par les hydrates alcalins, le bichlorure de nitrosyle donne de l'azotite, de l'azotate et du chlorure alcalins :

$$2AzOCl^2 + 6HKO = 4KCl + KAzO^2 + KAzO^3 + 3H^2O.$$

Il réagit d'une manière analogue sur l'eau, en donnant de l'acide chlorhydrique, de l'acide azoteux et de l'acide azotique. Le mercure en excès le décompose en produisant du calomel et du bioxyde d'azote ; l'or et le platine sont sans action sur ce composé.

273. **Eau régale** ou **acide nitro-muriatique**. — C'est un liquide fumant, jaune, très-caustique, qui se forme par le mélange des acides chlorhydrique et azotique concentrés. Le mélange est d'abord incolore, mais après quelque temps, surtout en le chauffant légèrement, il se colore en jaune orange foncé et se décompose en produisant de l'eau, du chlore et les deux chlorures de nitrosyle, surtout le bichlorure. Les mêmes acides étendus et mélangés peuvent se conserver longtemps sans décomposition ; cette dernière n'a alors lieu que si l'on chauffe. La propriété que possède l'eau régale de dissoudre l'or et le platine, et qui est sa propriété essentielle, ne paraît due qu'à la production de chlore qui se produit quand elle se décompose, car on a vu que les deux chlorures de nitrosyle n'attaquent pas ces métaux. On obtient une eau régale impure en dissolvant de l'azotate de sodium dans de l'acide chlorhydrique ou du chlorure de sodium dans de l'acide azotique. Les azotates, traités par un excès d'acide chlorhydrique se transforment presque entièrement en chlorures ; réciproquement, la plupart des chlorures, traités par un excès d'acide azotique, se transforment complétement en azotates ; dans l'un et l'autre cas, il y a production de chlore libre et de chlorure de nitrosyle.

Anhydride azoteux ; acides azoteux et azotites.

274. Les relations de cet acide avec son anhydride sont les mêmes que celles qu'on observe entre l'acide et l'anhydride sulfureux, c'est-à-dire qu'on peut le transformer en anhydride en lui enlevant simplement de l'eau par les moyens ordinaires de dessiccation :

$$2HAzO^2 - H^2O = Az^2O^3$$

Mais cet acide, même à la température ordinaire, est très-instable, et

Digitized by Google

lorsqu'on l'étend de beaucoup d'eau, il se décompose en acide azotique, eau et oxyde azotique :

$$3HAzO^2 = HAzO^3 + H^2O + 2AzO.$$

Aussi lorsqu'on traite l'anhydride azoteux par beaucoup d'eau, n'obtient-on pas d'acide azoteux, mais de l'acide azotique et du bioxyde d'azote. Mais l'acide azoteux se dissout sans décomposition apparente dans de l'eau refroidie à 0° ou dans de l'acide azotique aqueux.

Les azotites $MAzO^2$ sont des sels bien définis et assez stables. Lorsqu'on fait réagir l'acide ou l'anhydride azoteux sur les hydrates acides, neutres ou basiques, il se produit en général des combinaisons nitrosées renfermant 1 molécule de nitrosyle à la place de 1 atome d'hydrogène.

Mais les réactions les plus intéressantes de l'acide azoteux et de son anhydride sont celles que ces corps exercent sur les amines et sur les combinaisons amidées. Piria a remarqué que lorsqu'on traite les solutions aqueuses de ces combinaisons par l'acide ou l'anhydride azoteux, on donne naissance à l'acide, dont le sel ammoniacal aurait pu donner l'amide correspondant par élimination d'eau. On prépare, par exemple, la phénylamine par différents procédés, entre autres en enlevant de l'eau au phénate d'ammonium :

$$C^6H^6O + AzH^3 - H^2O = C^6H^5(H^2Az).$$

Si maintenant on fait agir l'acide azoteux sur cette phénylamine ou sur un de ses sels, il s'établit une réaction qui peut servir de type à un grand nombre de réactions du même genre, et qui est représentée par l'équation :

$$C^6H^5(H^2Az) + HAzO^2 = C^6H^6O + H^2O + Az^2.$$

M. Griess a néanmoins trouvé que, lorsqu'on fait agir l'acide ou l'anhydride azoteux sur les solutions alcooliques des amines ou des amides, il s'établit une réaction intermédiaire, différente de la précédente, et qui a pour résultat de substituer 1 atome d'azote à 3 atomes d'hydrogène. Dans ce cas, une molécule double de phénylamine se comporte de la manière suivante avec l'acide azoteux :

$$C^{12}H^{10}(H^4Az^2) + HAzO^2 = C^{12}H^{10}(HAz^3) + 2H^2O.$$

Il en est de même dans un grand nombre d'autres circonstances.

Digitized by Google

275. **Anhydride azoteux.** — Symbole, Az^2O^3. — Poids moléculaire, 76.

α. Lorsqu'on ajoute de l'oxygène sec à un grand excès d'oxyde azotique sec, 4 volumes de ce gaz s'unissent à 1 volume d'oxygène en formant des vapeurs rutilantes qu'on peut condenser en refroidissant l'appareil par un mélange de glace et de sel.

β. On obtient également l'anhydride azoteux ou l'acide lorsqu'on ajoute une petite quantité d'eau glacée à du peroxyde d'azote liquide, entouré d'un mélange réfrigérant. Quand la réaction s'est établie, on distille le produit à une douce température, et l'on condense les vapeurs dans un tube en U entouré de glace et de sel.

γ. On peut aussi condenser, dans un récipient refroidi, les vapeurs qui se forment lorsqu'on attaque l'acide azotique par de l'anhydride arsénieux ou par de l'amidon, après les avoir préalablement desséchées sur du chlorure de calcium.

L'anhydride azoteux est un liquide bleu très-volatil qui, traité par un peu d'eau, donne de l'acide azoteux ; traité, au contraire, par beaucoup d'eau, sauf à la température de 0°, il forme de l'acide azotique et du bioxyde d'azote. A une basse température, la solution aqueuse conserve assez longtemps sa couleur bleue.

276. **Acide azoteux.** — Symbole, $HAzO^2$. — Poids moléculaire, 47.

α. C'est un composé mal défini qui très-probablement constitue le liquide bleu, instable, qui prend naissance lorsqu'on ajoute une très-petite quantité d'eau glacée à l'anhydride azoteux.

β. Lorsqu'on fait agir l'acide azotique sur l'anhydride arsénieux, à une douce chaleur, il s'établit la réaction suivante :

$$As^2O^3 + 3H^2O + 2HAzO^3 = 2H^3AsO^4 + 2HAzO^2 \text{ ou } H^2O.Az^2O^3.$$

Il se dégage des vapeurs brunes très-foncées, qu'on suppose être l'acide azoteux, mais qui, à la température à laquelle on opère, sont peut-être seulement de l'anhydride azoteux humide ; si l'on fait passer ces vapeurs sur du chlorure de calcium, elles perdent de l'eau et l'anhydride azoteux devient libre. Les mêmes vapeurs se produisent lorsque l'on traite de l'amidon par un grand excès d'acide azotique d'une densité égale à 1,25 ; mais, par ce procédé, il se produit un boursoufflement considérable et, quelquefois même, si l'acide est plus concentré, il y a explosion.

γ. L'acide azoteux est mis en liberté de ses sels par l'action de presque tous les autres acides ; mais le plus souvent il se décompose aussitôt en acide azotique, eau et bioxyde d'azote. Néanmoins l'acide azoteux paraît être contenu dans les solutions d'azotites refroidies par de la

Digitized by Google

glace et additionnées d'un acide, par exemple, une solution d'azotite de potassium additionnée d'acide sulfurique.

L'acide azoteux, où plutôt les solutions acidulées des azotites, agit très-facilement, tantôt comme oxydant, tantôt comme réducteur. Ainsi, il réduit les acides permanganique et chromique, en formant des sels de manganèse ou de chrome ; il réduit de même les sels mercureux et les sels d'or en mettant du mercure et de l'or en liberté. D'un autre côté, il détruit l'indigo en l'oxydant ; il décompose l'iodure de potassium en mettant de l'iode en liberté, et il transforme les sels ferreux en sels ferriques en produisant en même temps de l'oxyde azotique. La facilité avec laquelle ces différentes réactions se produisent, permet de reconnaître avec certitude la présence de l'acide azoteux ou des azotites. Ainsi, l'on peut ajouter un azotate à une solution étendue d'iodure de potassium additionnée d'acide chlorhydrique et d'amidon, sans qu'il se manifeste aucune action ; mais en présence d'un azotite, il se produit immédiatement une coloration bleu foncé. De même on ne remarque aucune action lorsque l'on ajoute un azotate à une solution froide de sulfate ferreux acidulée, tandis qu'un azotite y fait naître immédiatement une coloration brune verdâtre.

277. **Azotites.** — Symbole, $MAzO^3$. — *α.* Lorsque l'on ajoute petit à petit de l'oxygène à du bioxyde d'azote qui se trouve au-dessus d'une solution de potasse, le bioxyde d'azote s'absorbe peu à peu d'une manière complète, et il se forme de l'azotite de potassium $KAzO^2$. Il se forme également des azotites, comme on l'a vu, en faisant passer un courant de bioxyde d'azote sur les peroxydes métalliques.

β. On prépare en général les azotites par la réduction des azotates ; en fondant, par exemple, les azotates de potassium ou de sodium avec du plomb. Ces mêmes azotates, étant chauffés pendant quelque temps au rouge, perdent de l'oxygène et donnent un résidu formé principalement d'azotite. En outre, lorsqu'on fait bouillir une solution d'azotate de plomb avec du plomb métallique, il se produit un azotite basique de plomb ou orthoazotite :

$$Pb(AzO^3)^2 + 2Pb + 2H^2O = 2Pb''HAzO^3 + PbH^2O^2$$

l'acide orthoazoteux étant H^3AzO^3, analogue à l'acide phosphoreux H^3PO^3.

γ. Les azotites peu solubles de plomb et d'argent peuvent être obtenus par double décomposition, à l'aide des azotites alcalins.

δ. On rencontre fréquemment des azotites dans les eaux de puits des villes ; leur formation a probablement pour origine une oxydation de

Digitized by Google

l'ammoniaque. La mousse de platine transforme rapidement à l'air l'ammoniaque en azotite d'ammonium. Le même sel se forme instantanément, à l'état d'épaisses fumées blanches, lorsqu'on plonge une spirale de platine rougie dans un flacon d'air dans lequel on a versé quelques gouttes d'ammoniaque concentrée. De même, lorsque l'on agite de la tournure de cuivre avec de l'air ammoniacal humide, il se produit une oxydation rapide du cuivre et de l'ammoniaque, oxydation qui donne naissance à de l'azotite de cuivre.

Les azotites sont incolores ou légèrement jaunâtres, cristallisables et, en général, anhydres. Ils sont fusibles et se concrètent de nouveau sans s'être décomposés. Mais chauffés au delà de leur point de fusion, ils se décomposent en dégageant de l'oxygène et de l'azote. Ils détonent vivement lorsqu'on les chauffe avec des corps combustibles. Les azotites normaux sont tous solubles dans l'eau ; mais ceux de plomb et d'argent le sont peu à froid, et on peut facilement les purifier en les faisant cristalliser par le refroidissement de leur solution bouillante. Les azotites de potassium, de calcium, de magnésium et de manganèse sont déliquescents, ceux de potassium et de sodium manifestent une réaction alcaline. (Rose.)

Les solutions des azotites, en agissant sur le sulfate de cuivre, le transforment en azotite de cuivre, dont la solution possède une couleur vert pomme très-caractéristique. Les azotites, en solutions chaudes, étant exposés à l'air, en absorbent l'oxygène pour se transformer en azotates. Maintenues pendant longtemps en ébullition dans un ballon ou dans une cornue, ces solutions se décomposent peu à peu en donnant des azotates, du bioxyde d'azote et de l'alcali libre :

$$3KAzO^2 + H^2O = KAzO^5 + 2KHO + 2AzO.$$

Les azotites, comme l'acide azoteux lui-même, peuvent agir tantôt comme oxydants, tantôt comme réducteurs.

Peroxyde d'azote (anhydride hypoazotique).

Symbole, AzO^2. — Poids moléculaire, 46. — Densité de vapeur, 23. — Volume moléculaire □□(*).

278 α. C'est ce composé, aussi connu sous le nom d'*hypoazotide* ou

(*) La formule AzO^2 et la densité 23 appartiennent au peroxyde d'azote à l'état gazeux. M. R. Müller, en observant cette densité à + 70°, l'a trouvée égale à 28,36, au lieu de 23, tandis que les déterminations de MM. Wanklin et Playfair, faites à une basse température, se rapprochent davantage du double de 23 et correspondent par

Digitized by Google

d'*acide hypoazotique*, qui constitue les vapeurs rouges qui se forment par le mélange de l'oxyde azotique avec l'oxygène de l'air. Lorsque l'oxyde azotique rencontre un excès d'oxygène, 2 volumes du premier de ces gaz se combinent à 1 volume du second, pour former 2 volumes de peroxyde d'azote. Lorsqu'on fait passer 2 volumes d'oxyde azotique et 1 volume d'oxygène à travers un tube rempli de fragments de porcelaine pour mieux mélanger les gaz, après les avoir préalablement desséchés par leur passage à travers un tube rempli de ponce sulfurique, puis sur des fragments de potasse caustique récemment calcinée, on obtient, en condensant le produit de la réaction dans un mélange réfrigérant, des cristaux incolores de peroxyde d'azote, ou, si la dessiccation n'a pas été complète, un liquide à peu près incolore.

β. Lorsque l'on calcine dans une cornue de l'azotate de plomb parfaitement sec, il s'en dégage un mélange gazeux d'oxygène et de peroxyde d'azote dont on peut effectuer la séparation à l'aide d'un mélange réfrigérant.

$$Pb(AzO^3)^2 = PbO + O + 2AzO^2.$$

Les premières portions que l'on obtient ainsi ne se solidifient pas, très-certainement parce qu'elles renferment des traces d'humidité. Mais si l'on a soin de changer de récipient vers le milieu de l'opération, on peut, en se garantissant parfaitement de l'humidité, faire solidifier les dernières portions.

279. Le peroxyde d'azote cristallisé forme des prismes incolores, transparents, fusibles à — 9° (à — 10°,5 ou — 12°, d'après M. R. Müller) et qui une fois fondus ne se concrètent qu'à — 30°. Au-dessous de — 9°, le peroxyde d'azote forme un liquide mobile, d'une densité égale à 1,451, dont l'aspect se modifie beaucoup avec la température. Au-dessous de — 9°, il est complétement incolore; à — 9° il prend une légère teinte jaune verdâtre qui devient plus prononcée à 0°. A la température de + 10°, il est franchement jaune, pour devenir orange à 15°, et cette couleur se fonce de plus en plus à mesure qu'on approche du point

conséquent à la formule Az^2O^4. On peut donc admettre que telle est la formule du peroxyde d'azote solide ou liquide. Cette formule, qui est égale à $(AzO^2)^2$, peut s'écrire $\left.\begin{matrix}AzO^2\\AzO\end{matrix}\right\}O$; elle rend parfaitement compte du dédoublement qu'éprouve ce corps sous l'influence de l'eau ou des oxydes, dédoublement qui donne naissance à de l'acide azoteux et à de l'acide azotique, ou à de l'acide azotique et à de l'oxyde azotique. Cette formule représente un oxyde de nitryle et de nitrosyle, tous deux monoatomiques. Récemment M. Müller a fait connaître plusieurs réactions qui, comme on le verra plus loin, tendent à confirmer cette formule. Berzelius déjà regardait ce corps comme de l'acide nitrosonitrique.

Digitized by Google

d'ébullition, c'est-à-dire 22°. Réduit en vapeur, le peroxyde d'azote est d'un brun rouge, et cette coloration se fonce aussi à mesure que la température s'élève ; à 40° ces vapeurs sont presque opaques. A la température ordinaire, le peroxyde d'azote émet d'abondantes vapeurs rouges qui sont très-difficiles à condenser lorsqu'elles sont mélangées d'air. Ces vapeurs sont irrespirables, leur odeur est vive et suffocante, leur saveur est acide ; le peroxyde d'azote colore la peau en jaune.

L'eau décompose le peroxyde d'azote en produisant de l'acide azoteux et de l'acide azotique. On peut l'envisager comme de l'anhydride nitrosonitrique :

$$Az^2O^4 + H^2O = HAzO^2 + HAzO^3.$$

Pour que la réaction s'effectue avec cette simplicité, il faut que la température se maintienne très-bas. On refroidit le peroxyde d'azote avec un mélange de glace et de sel, et l'on y ajoute une petite quantité d'eau glacée. On obtient ainsi deux couches : la supérieure est un peu colorée et est formée principalement d'acide azotique hydraté ; la couche inférieure est fortement colorée et renferme de l'acide et de l'anhydride azoteux qu'on peut en séparer par distillation, ainsi qu'on l'a vu.

Le peroxyde d'azote agit d'une manière analogue sur les alcalis caustiques ; il se forme de l'azotate et de l'azotite.

Lorsque, au contraire, on verse du peroxyde d'azote dans de l'eau, à la température ordinaire, il se forme de l'acide azotique et les produits de décomposition de l'acide azoteux par l'eau, savoir : de l'acide azotique, de l'eau et du bioxyde d'azote. Plus on ajoute de peroxyde d'azote à l'eau, plus le dégagement de bioxyde d'azote s'affaiblit, et il finit même par s'arrêter complétement lorsqu'il a pu se former une quantité notable d'acide azotique. A mesure que l'eau se sature ainsi d'acide azotique, la coloration du mélange passe successivement au bleu, au vert et au jaune orange. Cette coloration tient à la dissolution du peroxyde d'azote dans l'acide azotique aqueux ; plus cet acide est concentré, plus il dissout le peroxyde d'azote et moins il en décompose. Les solutions colorées, que l'on obtient lorsqu'on traite l'acide azotique plus ou moins concentré par le bioxyde d'azote, doivent également leur coloration au peroxyde d'azote qui se forme par une désoxydation partielle de l'acide azotique ;

$$AzO + 2HAzO^3 = H^2O + 3AzO^4.$$

[Les oxydes métalliques réagissent sur le peroxyde d'azote liquide,

Digitized by Google

en produisant de l'azotate métallique et de l'anhydride azoteux, par exemple :

$$2\left\{\begin{matrix}AzO^2\\AzO\end{matrix}\right\}O + PbO = \left\{\begin{matrix}(AzO^2)^2\\Pb\end{matrix}\right\}O^2 + Az^2O^5.$$

Le potassium, le sodium, le plomb et le mercure décomposent le peroxyde d'azote liquide en formant de l'azotate métallique et du bioxyde d'azote. (R. Müller.)

$$\left\{\begin{matrix}AzO^2\\AzO\end{matrix}\right\}O + K = \left\{\begin{matrix}AzO^2\\K\end{matrix}\right\}O + AzO.]$$

Le peroxyde d'azote n'est pas décomposé au rouge sombre. Mélangé d'hydrogène et dirigé sur de la mousse de platine, celle-ci devient incandescente et il se forme de l'eau et de l'ammoniaque. La solution aqueuse d'hydrogène sulfuré absorbe le peroxyde d'azote en le transformant également en ammoniaque et en donnant un dépôt de soufre. Les vapeurs de peroxyde d'azote éteignent les corps en combustion ; cependant le phosphore et le charbon de bois, convenablement chauffés, y brûlent avec un grand éclat, en mettant de l'azote en liberté. Le fer et d'autres métaux, chauffés au rouge, produisent la même décomposition. Le potassium s'y enflamme spontanément à la température ordinaire et y brûle avec une flamme rouge. Le peroxyde d'azote réagit sur les corps métalliques basiques en donnant, comme on l'a vu, de l'azotate et de l'azotite ; il s'unit, en outre, directement à quelques oxydes mixtes pour former des sels doubles particuliers, dont la constitution est encore mal connue, le jaune de cobalt, $CoK^2O^2(Az^2O^4)^2$, en est un exemple. M. Guthrie a fait voir que 2 molécules de AzO^2 peuvent s'unir directement à certains hydrocarbures, par exemple l'amylène C^5H^{10}, pour donner le composé $C^5H^{10}(AzO^2)^2$ comparable au bromure d'amylène $C^5H^{10}Br^2$, et que 1 molécule AzO^2 peut se substituer à 1 atome d'hydrogène, par exemple dans la naphtaline $C^{10}H^8$, qu'il transforme en $C^{10}H^7(AzO^2)$, analogue à la naphtaline bromée $C^{10}H^7Br$.

Dans ces dernières réations, le peroxyde d'azote, qu'on nomme aussi nitryle, fonctionne donc comme une diade, c'est-à-dire comme une molécule double $(AzO^2)^2$. Ses relations avec le chlorure de nitryle, l'acide azotique et l'anhydride azotique, sont semblables à celles que nous avons signalées entre l'oxyde azotique ou nitrosyle, et le chlorure de nitrosyle, l'acide et l'anhydride azoteux :

$(AzO)^2$	$(AzO)Cl$	$(AzO)HO$	$(AzO)^2O$.
$AzO^3)^2$	$(AzO^2)Cl$	$(AzO^2)HO$	$(AzO^2)^2O$.

Digitized by Google

Les dérivés nitrés, comme la nitronaphtaline par exemple $C^{10}H^7(AzO^2)$, s'obtiennent plus facilement en employant l'acide azotique que le peroxyde d'azote, de même que les dérivés nitrosés se préparent, non par l'oxyde azotique ou nitrosyle, mais par l'acide ou l'anhydride azoteux :

$$C^{10}H^8 + \left.\begin{matrix}AzO^2\\H\end{matrix}\right\}O = C^{10}H^7(AzO^2) + H^2O.$$

On connaît des dérivés nitrés qui renferment 2, 3 ou 4 molécules de nitryle (AzO^2), et même plus, à la place d'un nombre égal d'atomes d'hydrogène. Le nitryle ou peroxyde d'azote a une tendance plus électro-négative que le nitrosyle.

280. **Chlorure de nitryle.** — Symbole, $ClAzO^2$. — Poids moléculaire, 81,5. — Volume moléculaire $\square\square$. — Ce corps se forme par l'action de l'oxychlorure de phosphore sur l'azotate de plomb, suivant l'équation :

$$3Pb(AzO^3)^2 + 2POCl^3 = Pb^3(PO^4)^2 + 6AzO^2Cl$$

ainsi que par l'action de l'acide chlorosulfurique de M. Williamson sur l'azotate de potassium :

$$KAzO^3 + HClSO^3 = KHSO^4 + AzO^2Cl.$$

[M. R. Müller l'a également obtenu en faisant agir le gaz acide chlorhydrique sur le peroxyde d'azote refroidi à — 22° (voy. § 271). Il bout à + 5°; sa densité à la température de 14° est égale à 1,32. C'est un liquide très-mobile, presque incolore, d'une forte odeur d'eau régale. L'eau le décompose à la manière des chloraldéhydes, et donne de l'acide chlorhydrique et de l'acide azotique :

$$AzO^2Cl + H^2O = HCl + HAzO^3.$$

D'après M. Weber et M. Hampe, le chlorure de nitryle se combine aux chlorures stannique et titanique, ainsi qu'aux chlorures ferrique et aluminique, en donnant des composés cristallisables et volatils; les uns renferment $SnCl^4, 2AzO^2Cl$, les autres $AlCl^6, 2AzO^2Cl$.

Par l'action du brome sur le peroxyde d'azote refroidi par un mélange de glace et de sel, il se forme du *bromure de nitryle* AzO^2Br bouillant à — 2° en se décomposant et en donnant naissance à deux autres combinaisons $(AzO^2)Br^2$, bouillant entre 30 et 50° et $(AzO^2)Br^3$, bouillant entre 50 et 58°. (Landolt.)

Digitized by Google

Anhydride azotique, acide azotique et azotates.

281. **Anhydride azotique.**—Symbole, Az^2O^5.—Poids moléculaire, 108. —Cette combinaison, obtenue pour la première fois par M. Deville, en 1848, s'obtient par l'action du chlore sur l'azotate d'argent :

$$2AgAzO^5 + Cl^2 = 2AgCl + Az^2O^5 + O.$$

On recueille le chlore dans un grand gazomètre en verre contenant de l'acide sulfurique au lieu d'eau; en laissant couler lentement de l'acide sulfurique dans le gazomètre, on en déplace le chlore d'une manière constante et, on le dirige sur de l'azotate d'argent, après lui avoir fait traverser des tubes renfermant du chlorure de calcium et de la ponce sulfurique.

L'azotate d'argent se trouve dans un tube en U disposé dans un bain-marie, que l'on chauffe d'abord à 95°, et dont on laisse ensuite s'abaisser la température à 60°, lorsque la réaction a commencé. Les produits de la réaction se rendent dans un second tube en U muni d'une ampoule à sa partie inférieure, et communiquant par une soudure au tube contenant l'azotate d'argent. Il se condense deux produits différents dans ce second tube, l'un qui est liquide et qui se rassemble dans l'ampoule, l'autre qui est solide et qui se condense sur les parois du tube. Le premier, qui est probablement un produit inférieur d'oxydation de l'azote, peut être facilement distillé dans un courant de gaz carbonique. Le composé solide est l'anhydride azotique. On peut déterminer sa composition en mesurant la quantité d'azote mise en liberté lorsqu'on le dirige sur du cuivre chauffé au rouge pour absorber l'oxygène qu'il contient. L'anhydride azotique forme des prismes rhomboïdaux incolores, de 60 et 120°, ou bien des tables hexagonales dérivées de ce prisme. Il fond à 19-20°, bout à 45-50° et se décompose à cette température, aussi n'a-t-on pas pu déterminer sa densité de vapeur. Sa réaction avec l'eau est accompagnée d'une élévation considérable de température ; cette réaction donne lieu à de l'acide azotique et il ne se forme aucun autre produit d'oxydation de l'azote :

$$Az^2O^5 + H^2O = 2HAzO^5.$$

Les cristaux d'anhydride azotique se conservent sans altération à une basse température ; mais par un temps chaud, ils se liquéfient rapidement et se décomposent.

Digitized by Google

282. **Acide azotique.** — Symbole, $HAzO^3$. — Poids moléculaire, 63. — Densité de vapeur, 31,5. ☐☐.

α. Lorsqu'on brûle à l'air ou dans l'oxygène, 10 à 12 volumes d'hydrogène mélangés de 1 volume d'azote, l'eau formée renferme, outre de l'azotate d'ammonium, de petites quantités d'acide azotique libre. Lorsqu'on fait passer une série d'étincelles électriques dans un mélange de 5 volumes d'oxygène et de 2 volumes d'azote, il se forme peu à peu des traces d'acide azotique.

C'est par des expériences de ce genre que Cavendish détermina, pour la première fois, la composition de l'acide azotique. Davy a remarqué qu'il se forme des traces d'acide azotique au pôle positif, dans l'électrolyse de l'eau chargée d'air.

β. L'acide azotique prend naissance par la décomposition de l'acide azoteux et de tous les autres oxydes de l'azote. Ainsi il s'en forme des traces lorsqu'on fait passer de l'oxyde azoteux ou azotique humide à travers un tube chauffé au rouge, ou qu'on soumet ces gaz à l'action d'une série d'étincelles électriques. Il se forme en grande quantité dans la décomposition par l'eau de l'acide azoteux, du peroxyde d'azote et de l'anhydride azotique. On le rencontre aussi parmi les produits qui se forment lorsque l'on fait passer à travers un tube chauffé au rouge, de l'ammoniaque ou du cyanogène avec un excès d'oxygène.

γ. Dans les laboratoires et dans l'industrie, on prépare l'acide azotique par l'action de l'acide sulfurique sur un azotate, généralement sur l'azotate de sodium :

$$H^2SO^4 + NaAzO^3 = HAzO^3 + HNaSO^4.$$

Dans les laboratoires, cette opération se fait habituellement dans une grande cornue de verre dans laquelle on introduit de l'azotate de sodium avec un peu moins de son poids d'azotate de potassium et un poids égal d'acide sulfurique concentré. La réaction s'établit sous l'influence d'une douce chaleur et les produits viennent se condenser dans un récipient entouré d'eau froide. Le commencement de l'opération se manifeste très-souvent par l'apparition de vapeurs rouges, parce que, en présence d'un excès d'acide sulfurique, l'acide azotique se décompose en eau, oxygène et peroxyde d'azote ; mais cette décomposition cesse d'avoir lieu lorsque le mélange est devenu homogène. La fin de l'opération est également signalée par les vapeurs rutilantes dues à la décomposition des dernières traces d'acide azotique, sous l'influence de la température élevée qu'on est obligé de produire pour le faire distiller.

Digitized by Google

Industriellement, on fabrique l'acide azotique en distillant dans de grandes cornues horizontales en fer un mélange d'azotate de sodium et d'acide sulfurique; les produits de la distillation se rendent dans une série de flacons de Woulfe en terre, dont le dernier renferme de l'eau destinée à retenir les vapeurs non condensées. La proportion d'azotate est en général beaucoup plus considérable que celle qui vient d'être indiquée, en sorte qu'il se produit successivement deux réactions :

1° $H^2SO^4 + 2NaAzO^3 = HNaSO^4 + HAzO^3 + NaAzO^3$.

2° $HNaSO^4 + NaAzO^3 = Na^2SO^4 + HAzO^3$.

La première de ces réactions, formation de sulfate acide de sodium et dégagement de la moitié de l'acide azotique, s'établit très-facilement à une douce chaleur; la seconde, double décomposition entre le sulfate acide de sodium et le reste de l'azotate de sodium, exige une température beaucoup plus élevée qui donne lieu à une grande quantité de peroxyde d'azote.

L'acide qui se condense dans le premier vase renferme généralement du chlore, à cause de la présence de chlorures dans l'azotate employé; il renferme, en outre, de l'acide sulfurique entraîné mécaniquement. Mais l'acide qui se condense dans les vases suivants est en général très-pur. On peut purifier l'acide impur en le redistillant sur un peu de salpêtre qui s'empare de l'acide sulfurique qu'il renferme; quant au chlore et au peroxyde d'azote, ils distillent avec les premières portions, et si l'on change de récipient lorsque le produit distillé ne se trouble plus par l'azotate d'argent, on recueille de l'acide azotique tout à fait pur. On débarrasse très-souvent l'acide azotique du peroxyde d'azote qu'il renferme, en le chauffant pendant quelque temps dans le voisinage de son point d'ébullition. M. Müller prépare un acide pur très-concentré en soumettant l'acide du commerce à la distillation; après que le premier tiers a distillé, on ajoute au reste un volume égal d'acide sulfurique et l'on change de récipient; la portion qui distille ensuite est soumise à une nouvelle distillation pour la débarrasser de l'acide sulfurique entraîné, puis chauffée à l'ébullition et traitée par un courant d'anhydride carbonique jusqu'à complet refroidissement, pour entraîner mécaniquement le peroxyde d'azote tenu en dissolution; on obtient ainsi un acide incolore très-concentré, exempt d'eau et de peroxyde d'azote.

283. L'acide azotique est un liquide mobile, incolore et transparent, d'une densité égale à 1,52; il se concrète à — 55° en une masse butyreuse. Il bout à 86° en se décomposant en partie et en laissant un acide plus faible.

Digitized by Google

L'acide azotique concentré se décompose également en eau, peroxyde d'azote et oxygène, lorsqu'on l'expose au soleil ou qu'on le dirige en vapeurs à travers un tube chauffé au rouge. L'acide azotique agit d'une manière très-énergique sur les matières organiques ; lorsqu'il est convenablement étendu, il colore les matières organiques azotées en jaune foncé. Lorsqu'on l'expose à l'air humide, il répand d'épaisses vapeurs blanches, d'une odeur irritante caractéristique et d'une saveur acide. Il absorbe l'humidité de l'air, mais bien moins énergiquement que l'acide sulfurique.

L'acide azotique se mélange à l'eau, avec une élévation notable de température, en produisant un hydrate défini qui a pour composition $2HAzO^3.3H^2O$. Cet hydrate est un liquide incolore, d'une densité égale à 1,42, bouillant sans décomposition à 123°. L'ébullition transforme l'acide azotique concentré, ou l'acide étendu en cet hydrate, l'acide étendu perdant ainsi de l'eau, et l'acide concentré, les éléments de l'acide azotique. D'après les déterminations de M. Bineau, la densité de vapeur de cet hydrate correspond à une combinaison de 4 volumes de vapeur d'acide azotique et de 6 volumes de vapeur d'eau, unis sans condensation.

L'acide azotique est un agent d'oxydation extrêmement puissant, surtout à chaud ; il agit plus ou moins énergiquement sur tous les métalloïdes solides. Il transforme l'iode, le soufre, le sélénium, le tellure, le phosphore, l'arsenic, le bore et le silicium en acides iodique, sulfurique, sélénieux, tellureux, phosphorique, arsénique, borique et silicique. Le charbon sec et finement pulvérisé éprouve une espèce de combustion lorsqu'on l'arrose d'acide azotique concentré, et si l'on y plonge un charbon ardent, il s'y consume avec un grand éclat. L'acide azotique attaque tous les métaux, à l'exception du titane, du tantale, de l'or, du platine et de quelques métaux du groupe du platine. L'étain, l'antimoine, le tungstène, chauffés avec de l'acide azotique moyennement concentré, se transforment en leurs anhydrides respectifs insolubles. Les autres métaux se transforment en azotates ; il en est de même de l'étain, lorsqu'on emploie de l'acide étendu d'eau. L'action de l'acide azotique sur les métaux varie avec la température, la concentration et le degré de pureté de l'acide. L'acide azotique pur, concentré ou étendu, refroidi par un mélange de glace et de sel, agit facilement sur le zinc, mais il n'attaque pas le cuivre; ce dernier métal n'est attaqué qu'à 20° par de l'acide de 1,10 de densité; mais l'addition d'une petite quantité d'azotite de sodium détermine cette action déjà au-dessous de 15°.

L'acide azotique de 1,42 de densité n'attaque le mercure et l'argent

Digitized by Google

qu'à chaud ou par l'addition d'un azotite. Le bismuth et l'étain, au contraire, restent brillants dans l'acide azotique concentré, mais ils sont attaqués très-vivement lorsqu'on l'étend d'eau. L'action de l'acide azotique sur le fer, présente des particularités encore plus remarquables. L'acide azotique étendu attaque très-vivement ce métal qui, au contraire, reste brillant dans l'acide très-concentré ; si après l'avoir plongé dans ce dernier, on le place dans de l'acide moins concentré, il n'y a pas d'attaque ; mais lorsque ensuite on vient à toucher le fer avec un métal plus électro-négatif, tel que le cuivre, l'argent ou le platine, il perd immédiatement sa *passivité* et décompose très-rapidement l'acide azotique étendu dans lequel il est plongé.

Le degré de désoxydation que les métaux et d'autres corps font éprouver à l'acide azotique est très-variable. Le carbone, chauffé avec de l'acide azotique concentré, donne principalement naissance à du peroxyde d'azote AzO^2. Lorsqu'on dissout de l'argent ou du palladium dans de l'acide azotique hydraté, sans faire intervenir la chaleur, il se produit de l'anhydride Az^2O^5 ou de l'acide azoteux $HAzO^2$ qui reste en solution. Il se produit également de l'acide azoteux quand on dissout l'anhydride arsénieux dans l'acide azotique. Le cuivre et le mercure, en agissant sur l'acide azotique, produisent un dégagement abondant d'oxyde azotique AzO ; tandis que le zinc et l'étain se dissolvent dans l'acide azotique étendu en donnant naissance à de l'oxyde azoteux Az^2O. L'azote libre se rencontre également parmi les produits de l'action d'un grand nombre de corps sur l'acide azotique ; il se produit notamment par l'action du cuivre, à une température élevée, sur l'acide azotique moyennement concentré ; l'oxyde azotique qui se dégage dans ces circonstances est mélangé d'azote, tandis que celui qui se produit lorsqu'on emploie un acide plus étendu renferme de l'oxyde azoteux. Enfin le zinc, l'étain, le fer et quelques autres métaux peuvent provoquer une réduction allant jusqu'à la production d'ammoniaque, lorsqu'on les fait agir sur l'acide azotique étendu :

$$9HAzO^3 + Zn^4 = 4Zn(AzO^3)^2 + 3H^2O + AzH^3.$$

L'acide azotique transforme les arsénites en arséniates ; les sels ferreux et stanneux, en sels ferriques et stanniques. A l'état concentré, il transforme rapidement l'acide sulfureux en acide sulfurique ; au contraire, lorsqu'il est étendu et exempt d'acide azoteux, il n'opère cette transformation que très-lentement. L'acide azotique décompose l'acide iodhydrique et les iodures en mettant en liberté de l'iode et du bioxyde d'azote :

$$3HI + HAzO^3 = 2H^2O + I^3 + AzO$$

Digitized by Google

On a déjà décrit l'action de l'acide azotique sur l'acide chlorhydrique et sur l'oxyde azotique ou bioxyde d'azote. L'action de l'acide azotique sur les combinaisons du carbone donne naissance le plus souvent à des produits d'oxydation ou à des dérivés nitrés. L'indigo C^8H^5AzO, par exemple, se transforme, sous l'influence de l'acide azotique, en isatine $C^8H^5AzO^2$. En agissant sur la benzine C^6H^6, l'acide azotique concentré la transforme en nitrobenzine $C^6H^5(AzO^2)$ ou en binitrobenzine $C^6H^4(AzO^2)^2$. L'acide azotique agit parfois d'une manière très-violente sur les combinaisons organiques. En ajoutant, par exemple, de l'acide azotique concentré à de l'acide phénique C^6H^6O, il se produit une violente explosion, accompagnée souvent d'inflammation; l'essence de térébenthine chaude s'enflamme très-facilement lorsqu'on y verse un mélange d'acides azotique et sulfurique concentrés.

Le liquide connu sous le nom *d'acide nitrique fumant* est une solution de peroxyde d'azote dans de l'acide azotique au maximum de concentration. On l'obtient industriellement en chauffant du salpêtre en excès avec de l'acide sulfurique. Il a une couleur jaune-rougeâtre et fume fortement lorsqu'on l'expose à l'air. Lorsqu'on le chauffe doucement dans une cornue, il donne un produit distillé formé de deux couches : la couche inférieure est du peroxyde d'azote, la couche supérieure est de l'acide azotique coloré. Lorsqu'on l'étend d'eau, il se colore successivement en vert et en bleu, pour devenir ensuite incolore en produisant un dégagement de gaz bioxyde d'azote. L'acide azotique fumant, rouge, est un agent bien plus puissant et plus oxydant que l'acide azotique pur, de même concentration.

284. **Azotates.** — Symbole, $MAzO^3$.

α. L'azotate de sodium, désigné souvent sous le nom de salpêtre cubique fome des couches superficielles ou des bancs puissants dans différentes contrées du Chili et du Pérou. L'azotate de potassium, connu sous le nom de nitre ou de salpêtre prismatique, se présente en efflorescences à la surface du sol, dans certaines provinces des Indes orientales, notamment daus le district de Tirhût, dans le Bengale. L'azotate de calcium est produit artificiellement dans plusieurs pays de l'Europe, en exposant à l'air pendant deux ou trois ans un mélange de détritus végétaux et animaux avec des cendres, de la chaux, de la marne; on arrose de temps à autre ce mélange poreux avec de l'urine et on le lessive finalement avec de l'eau. La formation d'azotates (salpêtres) s'observe également dans nos contrées sur les murs des étables et d'autres bâtiments humides, où ils se déposent en efflorescences salines (*salpêtre-rot*). En général, les azotates se forment partout où des matières organiques azotées, en contact avec des substances basiques, se trouvent,

Digitized by Google

exposées à l'action de l'air. On a remarqué qu'il se forme de l'azotate de calcium lorsqu'on abandonne à l'air des fragments de chaux humectés d'une solution ammoniacale ; mais on ne sait pas si la formation de l'ammoniaque est une phase nécessaire de la nitrification (c'est le nom que l'on donne à la formation des azotates). Dans les villes, l'eau des puits peu profonds renferme presque toujours des azotates provenant des impuretés qu'y amènent les égouts, les fosses d'aisance, etc. Mais on a également constaté leur présence dans un grand nombre d'eaux naturelles provenant de couches très-pauvres en matières organiques. Quelques chimistes ont conclu de là que ces sels peuvent se former directement aux dépens de l'oxygène et de l'azote dissous dans les eaux, sous l'influence des matières poreuses à travers lesquelles s'infiltrent les eaux et qui jouent le même rôle que l'éponge de platine. Il ne faut pourtant pas oublier que les eaux pluviales renferment toujours du carbonate et de l'azotate d'ammonium, et que ces sels sont peut-être les véritables sources des azotates qu'on rencontre dans les eaux naturelles. On a également rencontré des azotates dans les sucs des plantes, notamment des plantes à racines bulbeuses et charnues, où ils existent probablement par suite d'une assimilation directe des éléments du sol.

β. On se procure les azotates de potassium et de sodium en soumettant ces sels bruts à des cristallisations réitérées. On obtient aussi l'azotate de potassium en décomposant une solution d'azotate de calcium brut par une lessive de cendres, évaporant la liqueur filtrée et la soumettant à une série de cristallisations. On peut aussi décomposer l'azotate de sodium par le chlorure de potassium. On prépare les autres azotates en dissolvant dans l'acide azotique étendu les métaux, ou leurs oxydes, hydrates ou carbonates, et faisant cristalliser les solutions ainsi obtenues.

285. Les azotates sont des sels monobasiques cristallisables. Tous les azotates normaux sont solubles dans l'eau. Leurs solutions sont en général neutres et douées d'une saveur fraîche et salée. Les azotates cristallisés de sodium, de potassium, d'ammonium, de strontium, de baryum, de plomb et d'argent sont anhydres. L'azotate mercureux renferme 1 molécule d'eau de cristallisation ; ceux de cadmium, de calcium, et probablement de strontium, en renferment 2 ; ceux de magnésium, de zinc, de nickel, de cobalt, de ferrosum, de manganèse et d'uranyle cristallisent avec 3 molécules d'eau. Le cuivre forme aussi un azotate hydraté, renfermant $Cu(AzO^3)^2.3H^2O$ correspondant à l'acide azotique hydraté $2HAzO^3.3H^2O$. L'hexa-azotate de fer cristallise soit avec 12, soit avec 18 molécules d'eau, et le triazotate de bismuth, avec 5 molécules d'eau. (Gladstone.) L'azotate de cuivre basique $Cu(AzO^3)^2.3CuH^2O^2$

Digitized by Google

correspond à l'azotate normal sesquihydraté $Cu(AzO^3)^2 3H^2O$. La plupart des autres azotates basiques correspondent aux orthoazotates, dérivant de l'acide orthoazotique H^5AzO^4 inconnu (voy. § 265).

La plupart des azotates sont facilement fusibles et se décomposent à une température plus élevée. Ceux des métaux très-basiques se décomposent par la chaleur en donnant d'abord de l'oxygène pur et un azotite, puis un mélange d'oxygène et d'azote et toujours un peu de peroxyde d'azote. D'autres azotates, comme ceux de mercure, de plomb, d'argent, qui se décomposent à une température moins élevée, donnent un mélange d'oxygène et de peroxyde d'azote. Quelques azotates hydratés se décomposent encore plus facilement, tels sont l'hexa-azotate d'aluminium et le triazotate de bismuth, qui donnent de l'acide azotique inaltéré. L'azotate d'argent laisse par la calcination un résidu d'argent métallique, mais la plupart des azotates laissent un résidu d'oxyde ; ceux de fer et de manganèse laissent les oxydes dits magnétiques. Chauffés avec des substances combustibles, les azotates produisent une combustion très-vive et une explosion plus ou moins violente. Les métalloïdes et les métaux susceptibles de former des acides, laissent lorsqu'on les calcine avec de l'azotate de potassium ou de sodium les sels alcalins correspondants. L'acide sulfurique et beaucoup d'autres acides chassent l'acide azotique de ses sels en produisant des vapeurs facilement reconnaissables par l'action qu'elles exercent sur l'iodure de potassium en présence de l'amidon. De l'acide sulfurique, auquel on ajoute une trace d'un azotate, acquiert la propriété de décolorer l'indigo, mais pas le tournesol, de dégager des vapeurs rouges lorsqu'on y ajoute de la tournure de cuivre, enfin, de produire une coloration brune avec le sulfate ferreux. Cette dernière réaction est très-sensible, on la produit le plus facilement en versant une solution étendue de sulfate ferreux sur le mélange d'acide sulfurique et d'azotate, de manière à ce qu'elle surnage ; on aperçoit alors à la surface de séparation des deux liquides une zone colorée en brun. Traités par un excès d'acide chlorhydrique, les azotates sont décomposés en produisant de l'eau régale. C'est pourquoi l'acide chlorhydrique auquel on a ajouté un azotate acquiert la propriété de dissoudre les feuilles d'or et de décolorer l'indigo, aussi bien que le tournesol.

Combinaisons de l'azote avec le soufre.

286. Nous avons déjà décrit les sels ammoniacaux des principaux acides du soufre. On peut partager en deux classes les autres combinaisons renfermant à la fois du soufre et de l'azote ; les unes peuvent être

Digitized by Google

rattachées à l'ammoniaque; cette classe renferme la thionamide, la sulfamide et l'acide sulfamique. La seconde classe se rattache à l'oxyde azotique et à l'anhydride azoteux; elle renferme le sulfure d'azote, les nitrosulfates de M. Pelouze, les sels sulfazotés de M. Fremy, les sulfates de nitrosyle, et les nitrosulfures de M. Roussin.

287. **Thionamide.** — SYMBOLE, Az^2H^4SO. — POIDS MOLÉCULAIRE, 80. — Tout comme la chloraldéhyde sulfureuse peut être envisagée comme un dérivé d'une molécule double d'acide chlorhydrique, et l'acide sulfureux comme dérivé d'une double molécule d'eau, dans laquelle 2 atomes d'hydrogène sont remplacés par la molécule biéquivalente *thionyle*, on peut considérer la thionamide comme dérivant d'une molécule double d'ammoniaque, dans laquelle 2 atomes d'hydrogène sont remplacés par le même radical thionyle :

$$\begin{array}{ccc} H^2Cl^2 & H^4O^2 & H^6Az^2. \\ (SO)''Cl^2 & (SO)''H^2O^2 & (SO)''H^4Az^2. \end{array}$$

Elle résulte de la réaction de la chloraldéhyde sulfureuse ou chlorure de thionyle sur le gaz ammoniac sec, suivant l'équation :

$$4AzH^3 + SOCl^2 = 2AzH^4Cl + Az^2H^4SO.$$

Il faut bien refroidir le chlorure de thionyle et y faire arriver lentement le gaz ammoniac. Le produit de la réaction est un corps solide, blanc, pulvérulent et amorphe; le chlorure d'ammonium peut en être extrait en grande partie par un lavage à l'eau froide. L'eau bouillante transforme la thionamide en sulfate d'ammonium dont elle diffère par 2 molécules d'eau en moins :

$$(AzH^4)^2SO^3 - 2H^2O = Az^2H^4SO.$$

Les alcalis et les acides les décomposent : les premiers, en mettant de l'ammoniaque en liberté; les seconds, en en dégageant de l'anhydride sulfureux.

288. **Acide thionamique.** — SYMBOLE, AzH^3SO^2. — POIDS MOLÉCULAIRE, 81. — On peut envisager cet acide comme dérivant d'une molécule d'eau dans laquelle 1 atome d'hydrogène est remplacé par la molécule de l'ammonium composé $AzH^3(SO)''$, c'est-à-dire : $\left.\begin{matrix} AzH^3(SO)'' \\ H \end{matrix}\right\}O$.

Lorsqu'on fait agir du gaz ammoniac sec sur de l'anhydride sulfureux en excès, on obtient cet acide à l'état d'une masse cristalline volatile, colorée en jaune (sans doute accidentellement). Il est très-soluble dans

Digitized by Google

l'eau et éprouve facilement, lorsqu'il est humide, une décomposition complexe qui donne naissance à du sulfate d'ammonium, du trithionate d'ammonium, etc. Lorsque l'anhydride sulfureux agit sur l'ammoniaque en excès, il se forme du thionamate d'ammonium $(AzH^3)^2SO^2$ ou $\left.\begin{matrix}AzH^2(SO)\\AzH^4\end{matrix}\right\}O$ résultant de la combinaison de 2 volumes d'anhydride sulfureux et de 4 volumes de gaz ammoniac. Le thionamate d'ammonium est neutre, amorphe, volatil et déliquescent; il se décompose très-facilement en présence de l'eau. Il diffère du sulfite acide d'ammonium par 1 molécule d'eau en moins :

$$AzH^4HSO^3 - H^2O = AzH^5SO^2.$$

289. **Sulfamide.** — Symbole, $Az^2H^4SO^2$. — Poids moléculaire, 96. — Cette combinaison présente avec la chloraldéhyde sulfurique ou chlorure de sulfuryle les mêmes relations que la thionamide avec la chloraldéhyde sulfureuse ou chlorure de thionyle. On peut l'envisager comme dérivant d'une molécule double d'ammoniaque dans laquelle deux atomes d'hydrogène ont été remplacés par la molécule biéquivalente sulfuryle $(SO^2)''$:

H^2Cl^2	H^4O^2	H^6Az^2.
$(SO^2)''Cl^2$	$(SO^2)''H^2O^2$	$(SO^2)''H^4Az^2$.

La sulfamide se produit par l'action du gaz ammoniac sec sur le chlorure de sulfuryle, d'après l'équation :

$$4AzH^3 + (SO^2)''Cl^2 = 2AzH^4Cl + Az^2H^4(SO^2).$$

La sulfamide est un composé blanc, légèrement déliquescent, soluble dans l'eau et dans l'alcool. Sa solubilité dans l'eau ne permet pas de la débarrasser complétement du chlorure d'ammonium qui l'accompagne. Sa solution est très-stable; elle ne précipite ni par le chlorure de baryum, ni par le chlorure platinique. Par une ébullition prolongée, pourtant, la sulfamide fixe de l'eau pour donner du sulfate d'ammonium précipitant par les deux réactifs précédents. Traitée à l'ébullition par un acide ou par un alcali, la solution de sulfamide se décompose plus facilement, mais toujours avec lenteur. La sulfamide se distingue du sulfate d'ammonium par 2 molécules d'eau au moins :

$$(AzH^4)^2SO^4 - 2H^2O = Az^2H^4SO^2.$$

Digitized by Google

Lorsqu'on chauffe doucement la sulfamide, elle perd de l'ammoniaque et se transforme probablement en sulfimide :

$$Az^2H^4(SO^2)'' - AzH^3 = AzH(SO^2)''.$$

Il est probable qu'il faut doubler cette dernière formule ; elle représenterait alors une autre sulfamide, dérivant d'une molécule double d'ammoniaque dans laquelle 4 atomes d'hydrogène sont remplacés par 2 molécules de sulfuryle : $Az^2H^2(SO^2)^2$.

Il est facile d'entrevoir également la possibilité d'une troisième sulfamide renfermant 3 molécules diatomiques de sulfuryle, substituées à 6 atomes d'hydrogène, soit $Az^2(SO^2)^3$.

290. **Acide sulfamique.**— Symbole, AzH^3SO^3. — Poids moléculaire, 97. — Ce corps, analogue à l'acide thionamique, représente le dérivé de 1 molécule d'eau dans laquelle 1 atome d'hydrogène est remplacé par la molécule de l'ammoniaque composée : $AzH^2(SO^2)''$, c'est-à-dire $\left.\begin{matrix}AzH^2(SO^2)\\H\end{matrix}\right\}O$.

Cet acide est à peine connu, mais son sel ammoniacal : $\left.\begin{matrix}AzH^2(SO^2)\\AzH^4\end{matrix}\right\}O$, ou $(AzH^3)^2SO^3$ est une combinaison bien caractérisée. On l'obtient en faisant absorber du gaz ammoniac sec par de l'anhydride sulfurique refroidi par de la glace. On dissout le produit de la réaction dans de l'eau maintenue à 0° et, après qu'on s'est débarrassé de l'acide sulfurique par du carbonate de baryum, on filtre la solution et on l'évapore dans le vide au-dessus d'acide sulfurique concentré. Le sel cristallise alors en cristaux hémiédriques, incolores et transparents, appartenant au système du prisme droit à base carrée. La solution de ces cristaux est parfaitement neutre et ne précipite pas par le chlorure de baryum. Le chlorure de platine en précipite seulement la moitié de l'azote que renferme le sel, à l'état de chloroplatinate d'ammonium. Lorsqu'on soumet cette solution à une ébullition prolongée, le sel fixe de l'eau et se transforme en un mélange de sulfate neutre et de sulfate acide d'ammonium, par suite de la volatilisation d'une partie de l'ammoniaque. Le sulfamate d'ammonium, humecté d'eau et exposé à l'air, perd de l'ammoniaque et devient acide. Cette solution, soumise alors à l'évaporation, donne non-seulement les beaux cristaux de sulfate d'ammonium, mais encore une autre cristallisation formée d'aiguilles prismatiques déliquescentes qui sont, d'après Laurent, un sel double hydraté renfermant de l'acide sulfurique et du sulfamate d'ammonium $AzH^3SO^3(AzH^3)^2SO^3.Aq$. M. Jacquelin a obtenu cette combinaison à l'état anhydre en faisant arriver des vapeurs d'anhydride sulfurique dans du gaz ammoniac sec et fondant la combinaison obtenue dans une at-

Digitized by Google

mosphère d'ammoniaque. La solution de ce sel, quoique douée d'une réaction acide, ne précipite pas par le chlorure de baryum (*). On peut envisager l'acide sulfamique comme de la *sulfimide* hydratée $AzHSO^2 + H^2O$, ou bien comme du sulfate acide d'ammonium, moins les éléments de 1 molécule d'eau $AzH^4HSO^4 - H^2O$ (voy. § 222).

291. **Sulfure d'azote.** — Symbole, AzS. — Poids moléculaire, 46. — Cette combinaison, particulièrement étudiée par MM. Fordos et Gélis, peut être regardée comme correspondant à l'oxyde azotique ou bioxyde d'azote. On l'obtient en faisant passer un courant de gaz ammoniac à travers du protosulfure de chlore dissous dans du sulfure de carbone. Il se sépare ainsi, d'abord du sel ammoniac, puis des flocons brun foncé qui sont décomposés par l'action d'un excès d'ammoniaque ; on doit faire passer l'ammoniaque jusqu'à ce que ces flocons aient presque entièrement disparu et que la liqueur se soit colorée en rouge orange. Cette liqueur est tout à fait limpide lorsqu'on en a séparé le sel ammoniacal par filtration. Évaporée à la température ordinaire, elle laisse d'abord déposer du soufre, puis du sulfure d'azote sous la forme de prismes rhomboïdaux terminés par des sommets dièdres, transparents et d'un jaune d'or. Si l'on néglige la formation des produits intermédiaires, la réaction qui donne naissance au sulfure d'azote peut être exprimée par l'équation :

$$3Cl^2S + 8AzH^3 = 2AzS + S + 6AzH^4Cl.$$

Le sulfure d'azote détone par le choc ou par une chaleur de 150-160°. Il se combine en différentes proportions aux sulfures de chlore. Il est insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool, l'éther et l'essence de térébenthine; sa solution dans le sulfure de carbone se décompose peu à peu.

292. **Nitro-sulfates.** — Ces sels sont généralement considérés comme des sulfates dans lesquels 1 atome bièquivalent d'oxygène est remplacé par 2 molécules du radical monatomique *nitrosyle*, par exemple $K^2SO^3(AzO)^2$. Un mélange sec de 2 volumes d'anhydride sulfureux et de 4 volumes d'oxyde azotique est absorbé peu à peu par une solution concentrée de potasse ou de soude caustique, quoique l'oxyde azotique lui-même et seul, ne soit pas absorbé; il se forme ainsi un nitro-sulfate alcalin. Le nitro-sulfate d'ammonium prend naissance lorsqu'on fait passer pendant quelques heures un courant d'oxyde azotique à travers

(*) La combinaison de M. Jacquelain $(AzH^3)^32SO^3$ peut également être rapportée à une double molécule d'eau : $\left.\begin{matrix}Az^2H^4(SO^2)^2\\AzH^4.H\end{matrix}\right\}O^2$. (*Remarque de l'auteur.*)

Digitized by Google

un mélange refroidi de 1 volume d'une solution concentrée de sulfite d'ammonium, et de 5 à 6 volumes d'une solution aqueuse d'ammoniaque. Il se forme ainsi peu à peu de beaux cristaux incolores qu'on lave avec une solution glacée d'ammoniaque, qu'on sèche dans le vide et que l'on conserve dans des flacons bien fermés. Les nitro-sulfates de potassium et de sodium sont un peu plus stables que celui d'ammonium et peuvent aussi s'obtenir de même.

Les solutions des nitro-sulfates ont une saveur amère très-forte; elles sont parfaitement neutres aux réactifs colorés et ne précipitent pas le chlorure de baryum. Elles ne se conservent qu'à une température voisine de 0° ou en présence d'un alcali caustique. Elles se décomposent plus ou moins rapidement, suivant la température, en donnant du bioxyde d'azote et un sulfate. Les acides libres et la plupart des sels métalliques décomposent les nitro-sulfates en les transformant en sulfates, et en mettant du protoxyde d'azote en liberté. Ils éprouvent une décomposition analogue au contact de l'éponge de platine, du charbon très-divisé, de l'oxyde d'argent, du peroxyde de manganèse, etc.

$$K^2SO^3(AzO)^2 = K^2SO^4 + Az^2O.$$

Le nitro-sulfate d'ammonium sec se décompose quelquefois, avec une violente explosion, à une température peu supérieure à 100°.

293. **Sels sulfazotés.** — M. Fremy a fait connaître une série de sels très-intéressants se formant pour la plupart par l'action de l'acide sulfureux sur l'azotite de potassium dissous dans un excès d'alcali. Les combinaisons qui prennent naissance en modifiant ce procédé de différentes manières offrent une composition très-variable, et leurs formules ne sont pas encore établies avec certitude. Les groupes de ces sels les mieux définis sont les sulfammoniates, qu'on peut regarder comme dérivant de 4 molécules d'acide sulfureux dans lesquels 1 atome d'hydrogène est remplacé par 1 molécule d'oxyde azotique, et 4 atomes d'hydrogène par leur équivalant de métal :

$H^7\,AzO\,(SO^3)^4$	Acide sulfammonique.
$K^4H^3\,AzO\,(SO^3)^4$	Sulfammoniate de potassium.
$Ba''^3K^2H^6(AzO)^2(SO^3)^8$	Sulfammoniate de baryum et de potassium.
$(AzH^4)^4H^3\,AzO\,(SO^3)^4$	Sulfammoniate d'ammonium.
$Ba''^3(AzH^4)^2H^6(AzO)^2(SO^3)^8$	Sulfammoniate de baryum et d'ammonium

Le sulfammoniate de potassium (*) peut être obtenu par le mélange des solutions d'azotite et de sulfite de potassium, en faisant passer un

*) La formule que donne M. Fremy pour ce sel, $4K^2O.3H^2O.Az^2O^5.8SO^2$, peut être transformée dans la formule ci-dessus qui, quoique tout aussi empirique, est plus

Digitized by Google

courant rapide d'acide sulfureux dans une solution moyennement concentrée d'azotite de potassium. Il forme un abondant précipité cristallin, blanc, à peine soluble dans l'eau froide, plus soluble dans l'eau bouillante, d'où il se dépose en aiguilles brillantes. Sa solution est sans saveur et sans action sur les matières colorantes organiques; elle est décomposée par une ébullition de quelques minutes; il se dégage de l'acide sulfureux et la liqueur renferme un mélange de sulfates neutres et acides de potassium et d'ammonium. Le sel d'ammonium ressemble au sel de potassium, mais il est notablement plus soluble dans l'eau. On obtient les combinaisons barytiques doubles en mélangeant du chlorure de baryum à la solution chaude du sel de potassium ou à la solution du sel d'ammonium. Lorsqu'on ajoute de l'acide hydrofluosilicique à la solution du sel de potassium, on met en liberté l'acide sulfammonique qui est très-instable. Tous les sels sulfazotés, y compris les sulfammoniates, présentent très-peu de stabilité; la présence d'un alcali libre les rend moins décomposables. On ne connait pas de sels sulfazotés du sodium, et, sauf le sulfammoniate d'ammonium, on n'est pas parvenu à préparer leurs combinaisons ammoniques.

294. **Sulfates de nitrosyle ou d'azotyle.** — On peut comparer ces combinaisons aux sulfates de sodium, de la manière suivante :

$HNaSO^4$	Sulfates neutres	$H(AzO)SO^4$
Na^2SO^4	Sulfates acides	$(AzO)^2SO^4$
$Na^2S^2O^7$	Anhydro-sulfates	$(AzO)^2S^2O^7$

On sait que le sulfate acide de sodium se transforme par la chaleur en anhydrosulfate et qu'en traitant ce dernier par de l'eau, on reproduit le sulfate acide :

$$2NaHSO^4 - H^2O = Na^2S^2O^7.$$

Le *sulfate acide de nitrosyle* forme une masse cristalline blanche que M. Weltzien a obtenue en faisant passer un courant d'anhydride azoteux dans de l'acide sulfurique ordinaire :

$$2H^2SO^4 + (AzO)^2O = 2(AzO)HSO^4 + H^2O.$$

Cette masse cristalline est probablement identique avec les cristaux que l'on obtient en dissolvant l'anhydrosulfate de nitrosyle dans l'acide sulfurique additionné d'un peu d'eau :

$$(AzO)^2S^2O^7 + H^2O = 2(AzO)HSO^4.$$

simple. La composition centésimale de ce sel n'est pas rigoureusement établie, mais elle paraît néanmoins coïncider suffisamment avec la formule de M. Fremy.
(*Note de l'auteur*).

Digitized by Google

[Les cristaux qui se forment dans les chambres de plomb des fabriques d'acide sulfurique, lorsque l'eau arrive en quantité insuffisante, sont aussi formés, d'après les analyses de M. Weber, de sulfate acide de nitrosyle (*voy.* la note §162).]

Le *sulfate neutre de nitrosyle* a été décrit par Gay-Lussac, La Provostaye, Mitscherlich et autres. Il se forme par l'action du peroxyde d'azote sur l'acide sulfurique :

$$H^2SO^4 + 4AzO^2 = (AzO)^2SO^4 + 2HAzO^3.$$

C'est ainsi que Gay-Lussac a obtenu cette combinaison en prismes quadrangulaires. On peut l'obtenir encore de différentes autres manières.

[D'après La Provostaye, ces cristaux fondent à 60° ; d'après M. Weltzien, à 73°. Les résultats obtenus par les différents chimistes qui se sont occupés de cette combinaison sont très-divergents. M. Weltzien et M. R. Müller, auxquels on doit les dernières recherches sur l'action du peroxyde d'azote sur l'acide sulfurique, sont arrivés à des formules différentes les unes des autres et différentes de la formule précédente. D'après les analyses de M. Müller, cette combinaison renferme à la fois le radical nitrosyle et le radical nitryle

$$(AzO)(AzO^2)SO^4 + H^2SO^4.]$$

L'anhydro-sulfate de nitrosyle prend naissance lorsque l'on fait agir l'anhydride sulfureux sur le peroxyde d'azote (La Provostaye) ou l'anhydride sulfurique sur le bioxyde d'azote (Bruning). Les équations suivantes rendent compte de ces réactions :

$$2SO^3 + 4AzO^2 = (AzO)^2S^2O^7 + Az^2O^5$$
$$3SO^3 + 2AzO = (AzO)^2S^2O^7 + SO^2.$$

Cette combinaison forme une masse blanche, dure et amorphe, fusible et volatile sans décomposition. Elle se dissout sans décomposition notable dans l'acide sulfurique, mais traitée par l'acide sulfurique étendu d'un peu d'eau, elle donne une masse cristalline volumineuse probablement identique avec le sulfate acide de nitrosyle de M. Weltzien.

Tous les sulfates de nitrosyle sont déliquescents et se décomposent par un excès d'eau en acide sulfureux et bioxyde d'azote.

294 *bis*. [**Nitro-ferrosulfures.** — Cette classe intéressante de composés a été découverte par M. Roussin. Lorsqu'à un mélange de sulfure d'ammonium et d'azotite de potassium, on ajoute goutte à goutte du

Digitized by Google

chlorure ferrique et que l'on porte à l'ébullition, le précipité d'abord formé se redissout et l'on obtient une liqueur très-foncée qui, filtrée, donne après le refroidissement de longs prismes rhomboïdaux obliques noirs. Il se dépose en même temps du soufre avant le refroidissement de la liqueur; lorsqu'on emploie un sel ferreux au lieu d'un sel ferrique, la même réaction se produit, seulement sans dépôt de soufre. Les cristaux noirs ainsi obtenus sont peu solubles dans l'eau, mais très-solubles dans l'alcool et surtout dans l'éther. Comme cette combinaison renferme du fer ainsi que toutes les combinaisons qui en dérivent, nous énumérerons seulement ici celles qu'a obtenues M. Roussin en partant de ces cristaux noirs qu'il nomme *binitro-sulfure de fer* et qui ont pour composition

$$Fe^3S^5H^2(AzO)^4 = FfeS^5(AzO)^2.FeS(AzO)^2.H^2S.$$

Le soude bouillante transforme ce composé en *nitro-sulfure sulfuré de fer et de sodium* $FfeS^5(AzO)^2.3Na^2S$ qui constitue une poudre cristalline soluble dans l'eau, insoluble dans l'éther. Lorsqu'on traite la solution de ce sel par un acide, il s'en sépare des flocons rouges renfermant $FfeS^5(AzO^2).4H^2S$ (?) et si l'on opère à l'ébullition, il se dépose une poudre noire qui est le *nitro-sulfure de fer* $FfeS^5(AzO)^2$ insoluble dans l'eau, l'alcool et l'éther.

Les combinaisons nitro-sulfurées présentent des relations très-remarquables avec une autre classe de composés découverts par M. Playfair, les *nitro-prussiates* que nous décrirons plus tard. On peut passer à volonté d'une de ces classes à l'autre.]

II. PHOSPHORE.

SYMBOLE, P. — POIDS ATOMIQUE, 31. — DENSITÉ DE VAPEUR, 62. — VOLUME ATOMIQUE [].

295. Le phosphore se présente dans la nature presque exclusivement à l'état de phosphates métalliques, notamment à l'état de phosphate de chaux qui est le principe essentiel des minéraux bien connus, l'apatite, la phosphorite, les coprolites, etc. On rencontre également l'acide phosphorique en combinaison dans la plupart des roches primitives et des terrains qui résultent de leur désagrégation. Les plantes enlèvent au sol les phosphates qui s'accumulent surtout dans les graines ou les semences. Du règne végétal, ils passent, par l'alimentation, dans le règne animal où le phosphate de calcium est très-abondant. Il existe dans le sang, dans l'urine, dans tous les tissus mous, surtout dans les nerfs,

Digitized by Google

et dans les os dont il constitue la plus grande partie. Brandt (de Hambourg) découvrit le phosphore, en 1669, dans l'urine humaine. Gahn, en 1768, établit les relations qui existent entre l'acide phosphorique et les cendres d'os qui, bientôt après, furent utilisées par Scheele, Fourcroy et Vauquelin, pour l'extraction du phosphore.

296. Les phosphates terreux et alcalino-terreux, renfermant 3 équivalents de métal pour 1 molécule d'acide phosphorique, comme par exemple, le phosphate des os $Ca''^{3}(PO^{4})^{2}$, ne sont pas décomposés par leur calcination avec du charbon. Mais l'acide phosphorique et son anhydride sont complètement réduits, tandis que les métaphosphates, qu'on peut envisager comme des combinaisons de phosphates neutres trimétalliques avec de l'anhydride phosphorique, ne sont réduits que partiellement par le charbon. Ainsi, par la calcination du métaphosphate de calcium avec du charbon de bois, les deux tiers du phosphore sont mis en liberté, tandis que le troisième tiers reste à l'état de phosphate tricalcique : $3Ca(PO^{3})^{2}$ se dédouble en $2P^{2}O^{5}$ qui sont réduits et $Ca^{3}(PO^{4})^{2}$ qui reste. La première phase de l'extraction du phosphore consiste donc dans la préparation du métaphosphate de calcium.

On réduit les os en cendres blanches, qu'on pulvérise et qu'on mélange avec une quantité d'acide sulfurique suffisante pour décomposer tout le carbonate de calcium qui y est contenu et pour s'unir aux deux tiers du calcium contenu dans le phosphate tricalcique. Les proportions que l'on emploie généralement sont 3 parties de cendres d'os, 2 parties d'acide sulfurique et 18 parties d'eau :

$$Ca^{3}(PO^{4})^{2} + 2H^{2}SO^{4} + 4H^{2}O = CaH^{4}(PO^{4})^{2} + 2(CaSO^{4}.2H^{2}O).$$

On laisse déposer, on filtre, on exprime la solution qui renferme le phosphate monocalcique, et on lave avec un peu d'eau la partie insoluble qui est composée de gypse. On évapore ensuite la solution à consistance sirupeuse, on mélange le résidu avec le quart de son poids de charbon et on le chauffe progressivement jusqu'au rouge dans des vases en fer, en remuant constamment. On obtient ainsi un mélange poreux de charbon de bois et de métaphosphate de calcium :

$$CaH^{4}(PO^{4})^{2} = Ca(PO^{3})^{2} + 2H^{2}O.$$

On introduit ce mélange dans une cornue de terre et on le recouvre d'une pâte d'argile et de borax pour le rendre moins poreux, puis on le soumet à une forte chaleur rouge qui produit la réduction et la volatilisation du phosphore :

$$3Ca(PO^{3})^{2} + C^{10} = Ca^{3}(PO^{4})^{2} + 10CO + P^{4}.$$

Digitized by Google

Si l'on mélange du sable à la bouillie de phosphate et de charbon, comme l'a proposé M. Woehler, on peut mettre tout le phosphore en liberté :

$$2Ca(PO^5)^2 + 2SiO^2 + C^{10} = 2CaSiO^5 + 10CO + P^4.$$

Les vapeurs de phosphore, au sortir de la cornue, se rendent, en passant par une allonge recourbée, en cuivre, dans un vase fermé contenant de l'eau dans laquelle le phosphore se condense en formant un dépôt jaune rougeâtre, tandis que les vapeurs et gaz non condensables s'échappent dans une cheminée par un tube de dégagement adapté au récipient. On purifie le phosphore en le fondant sous l'eau, le filtrant à travers une peau de chamois et en le lavant avec de l'ammoniaque et avec une solution de chromate acide de potassium dans l'acide sulfurique étendu. Quelquefois on achève cette purification par une distillation dans un courant d'hydrogène ou d'azote. On coule généralement le phosphore dans des moules cylindriques, et c'est sous cette forme qu'on le livre au commerce.

297. Le phosphore ordinaire, lorsqu'il est pur, est incolore ou jaune pâle; le phosphore du commerce est plus ou moins orange par suite de l'action de la lumière. Il est en général transparent et ne prend un aspect cristallin, semi-opaque, que lorsqu'il se solidifie brusquement; on a même pu l'obtenir cristallisé en octaèdres et en dodécaèdres bien formés, par voie de fusion. On l'obtient facilement sous l'une ou l'autre de ces formes par l'évaporation lente de ses solutions dans le sulfure de carbone ou dans ses autres dissolvants. La densité du phosphore est égale à 1,82—1,84; à la température ordinaire il a la souplesse de la cire; à 0° il est cassant. Il ne conduit l'électricité ni à l'état solide ni à l'état liquide. Il fond à 44-45° en se dilatant notablement et en formant un liquide oléagineux, transparent, très-réfringent, qui reste souvent liquide, pendant longtemps, au-dessous de son point de fusion. Cette surfusion s'observe surtout lorsqu'on fond le phosphore sous une couche de potasse. En touchant la masse fondue avec un fil métallique ou une baguette de verre, elle se concrète subitement avec élévation de température. Le phosphore bout à 290° en se transformant en une vapeur incolore dont la densité est 62 fois plus grande que celle de l'hydrogène, à la même température. Ce rapport existe encore à 1000° comme l'a observé M. Deville. 1 molécule de phosphore, soit 2 volumes de vapeur de phosphore, ne renferme donc pas, comme la plupart des molécules des corps simples, 2 atomes, mais 4, c'est-à-dire P^4. A la température ordinaire, le phosphore a une légère tension de vapeur, mais par l'ébullition avec l'eau, il passe facilement avec la vapeur d'eau.

Digitized by Google

Le phosphore est tout à fait insoluble dans l'eau et à peu près insoluble dans l'alcool ; il se dissout assez facilement dans l'éther, dans les huiles fixes et essentielles, ainsi que dans la benzine et le pétrole ; et, beaucoup mieux, dans le sulfure de carbone, le chlorure de soufre et le trichlorure de phosphore. Le phosphore est très-inflammable ; sa combustion au contact de l'air est déterminée à une température peu élevée au-dessus de son point de fusion. Il brûle avec une flamme très-éclairante et en répandant les fumées blanches d'anhydride phosphorique. Il s'enflamme aussi très-facilement par le frottement. En raison de cette inflammabilité, le phosphore doit être conservé sous l'eau. Exposé à l'air au-dessus de 0°, il subit une oxydation lente, en répandant des lueurs bleuâtres dans l'obscurité ; c'est cette propriété qui lui a valu son nom (φῶς, φορός).

Le phosphore très-divisé s'enflamme spontanément, à la température ordinaire, au contact de l'air, par exemple, lorsqu'on laisse évaporer à l'air une solution de phosphore dans le sulfure de carbone dont on a imprégné une feuille de papier. On observe également l'inflammation spontanée du phosphore lorsqu'on en enveloppe quelques fragments dans du coton et qu'on empêche par là son refroidissement par rayonnement. La combustion lente du phosphore développe une odeur alliacée caractéristique et des vapeurs blanches d'acide ou d'anhydride phosphoreux. D'après M. Graham, la présence dans l'air de certains gaz ou vapeurs combustibles, tels que l'éthylène, l'éther, le naphte, l'essence de térébenthine, empêchent la combustion lente du phosphore. Dans l'oxygène pur, le phosphore ne répand des lueurs que si la température atteint 45°, mais si l'on raréfie l'oxygène à l'aide d'une pompe pneumatique, ou, ce qui revient au même, si on le mélange d'hydrogène, d'azote ou d'acide carbonique, les lueurs se produisent à la température ordinaire.

Le produit principal de la combustion vive du phosphore est l'anhydride phosphorique ; par sa combustion lente, il se forme principalement de l'anhydride phosphoreux. L'acide azotique et d'autres agents d'oxydation donnent lieu aux mêmes acides, par leur action sur le phosphore. Le phosphore se combine au soufre sous l'influence d'une douce chaleur ; cette combinaison est accompagnée d'un grand dégagement de chaleur et souvent d'explosion. Il se combine directement au chlore, au brome et à l'iode, le plus souvent avec production de lumière. Traité par une solution bouillante de potasse, il donne naissance à de l'hypophosphite et à de l'hydrogène phosphoré. L'eau n'est décomposée que très-lentement par le phosphore, sous l'influence de la lumière, en produisant de l'acide hypophosphoreux et de l'hydrogène phosphoré.

Digitized by Google

Lorsqu'on fait digérer du phosphore avec de l'acide chlorhydrique concentré, à la température de 140°, il se transforme en hydrogène phosphoré et acide phosphoreux. Il réduit l'acide sulfurique à l'état d'acide sulfureux, et ce dernier à l'état d'acide sulfhydrique. (Oppenheim.)

Le phosphore se comporte comme un réducteur énergique à l'égard des solutions métalliques. Il précipite à l'état métallique l'or, le platine, le palladium, l'argent, le mercure et le cuivre de leurs solutions salines. La plupart des métaux se combinent au phosphore, à une température élevée, pour produire des phosphures; ceux-ci se forment aussi par l'action du phosphore sur les oxydes métalliques, à une haute température.

298. Le phosphore, comme le soufre, est remarquable par la multitude de modifications allotropiques sous lesquelles il peut exister. Lorsqu'on conserve sous l'eau, exposé à la lumière, du phosphore incolore et transparent, sa surface se recouvre d'une croûte opaque, blanche et cassante. Cette transformation paraît due à une structure demi-cristalline affectée spontanément par le phosphore qui se partage en une foule de petites lamelles. La densité du phosphore blanc est égale à 1,5. Chauffé à 50° et au-dessus, il se transforme dans la modification primitive. Lorsqu'on chauffe du phosphore un peu au-dessus de son point de fusion et qu'on le refroidit brusquement, il se transforme subitement en une masse opaque noire qui, par une nouvelle fusion et un refroidissement graduel, reproduit le phosphore ordinaire. Lorsque, au contraire, on chauffe le phosphore dans le voisinage de son point d'ébullition et qu'on le refroidit brusquement, il acquiert une consistance visqueuse, comme fait le soufre.

La modification la plus remarquable du phosphore est celle que l'on désigne communément sous le nom de phosphore amorphe ou de phosphore rouge. Lorsqu'on expose le phosphore ordinaire aux rayons directs du soleil, ou qu'on le chauffe fortement dans le vide ou dans un gaz inerte, il devient peu à peu rouge et acquiert des propriétés toutes nouvelles. On peut, par la méthode de M. Schrœtter, préparer de grandes quantités de ce phosphore amorphe. Pour cela, on chauffe pendant plusieurs heures à 230-250°, du phosphore ordinaire, dans un appareil rempli d'azote ou d'acide carbonique et dont l'extrémité plonge dans du mercure. Une petite quantité de phosphore échappe à la tranformation et distille; mais la plus grande partie se transforme en phosphore qu'on débarrasse du phosphore ordinaire qu'il retient encore, en le traitant par le sulfure de carbone qui ne dissout pas le phosphore modifié. Généralement, le phosphore amorphe est d'une couleur brun cho-

Digitized by Google

colat, mais lorsqu'on le prépare à une température plus élevée il est rouge cochenille.

La densité du phosphore amorphe est égale à 2,14 (Brodie). Il fond à 250-260° en se transformant de nouveau en phosphore ordinaire. Il est sans odeur et sans saveur et n'est point vénéneux ; il reste complétement inaltéré à l'air, à la température ordinaire ; il ne répand de lueurs qu'à la température de 200° et ne s'enflamme que lorsqu'on le chauffe à 260°. Le chlore l'attaque facilement, mais sans l'enflammer. Il est insoluble dans le pétrole, le trichlorure de phosphore, etc., aussi bien que dans le sulfure de carbone. On peut l'obtenir en masses compactes, en maintenant pendant plusieurs jours le phosphore à une température peu inférieure à 260°. C'est alors une masse rouge brun à cassure conchoïde et brillante, et donnant une poudre brun chocolat.

M. Brodie a fait voir qu'une petite quantité d'iode peut provoquer la transformation d'une quantité presque indéfinie de phosphore ordinaire en phosphore rouge. A cet effet, on fond du phosphore dans un ballon rempli de gaz carbonique et on y laisse tomber quelques fragments d'iode par un tube arrivant près de la surface du phosphore, puis on chauffe légèrement; la réaction qui s'établit est très-énergique et accompagnée d'un dégagement subit de chaleur ; le produit qu'on obtient est une masse dure, noire, d'un aspect semi-métallique, qui, pulvérisée, est rouge. On l'obtient également en ajoutant de l'iode à du phosphore fondu sous une couche d'acide chlorhydrique. Le phosphore amorphe préparé par la méthode de M. Brodie peut être distillé sans altération ; il se volatilise sans fondre, comme le fait l'arsenic, et se condense en une masse dure et noire qui ne renferme que des traces d'iode. La potasse caustique attaque plus facilement ce phosphore que celui préparé par la méthode de M. Schrœtter ; il précipite, à l'état métallique, les métaux de certaines solutions salines, par exemple, le cuivre du sulfate de cuivre, comme le fait également le phosphore ordinaire. Sa densité est égale à 2,33.

Le procédé de M. Brodie donne d'abord un iodure de phosphore qui contient le phosphore à l'état amorphe et qui, en se décomposant immédiatement après s'être formé, met en liberté du phosphore amorphe et un iodure de phosphore plus volatil qui réagit ensuite sur une nouvelle portion de phosphore que renferme l'iodure instable, et ainsi de suite, tant qu'il reste du phosphore ordinaire. Lorsque l'on fait cette expérience dans un long tube à combustion, on peut suivre cette transformation d'une extrémité du tube à l'autre. En raison de ce mode de formation, on peut envisager le phosphore amorphe comme constituant

Digitized by Google

la variété électro-positive du phosphore, correspondant au soufre amorphe produit par la décomposition du chlorure de soufre.

Hydrogène phosphoré ou phosphamine.

SYMBOLE, H^3P. — POIDS MOLÉCULAIRE, 34. — DENSITÉ, 17. — VOLUME MOLÉCULAIRE □□.

299. Le gaz hydrogène phosphoré prend naissance spontanément par la décomposition des matières organiques phosphorées, par la putréfaction des poissons, par exemple. Sa présence dans la nature paraît être la cause des feux follets et autres phénomènes lumineux du même genre. Quoique se produisant dans une foule de réactions chimiques, l'hydrogène phosphoré est très-difficile à obtenir à l'état de pureté : il est toujours mélangé d'une proportion plus ou moins forte d'hydrogène libre, et renferme fréquemment des vapeurs d'hydrogène phosphoré liquide H^2P ou H^4P^2 qui lui communique la propriété de s'enflammer spontanément à l'air. L'hydrogène phosphoré spontanément inflammable a été découvert en 1783 par Gengembre, et le gaz non inflammable quelques années plus tard par Davy.

α. L'hydrogène phosphoré non inflammable se forme lorsqu'on réduit, par le zinc et l'acide sulfurique, les solutions des acides phosphoreux et hypophosphoreux, ou qu'on traite l'acide phosphorique par le potassium ou le sodium.

β. Les acides hypophosphoreux et phosphoreux, se dédoublent par la chaleur en acide phosphorique et hydrogène phosphoré non spontanément inflammable, que l'on peut recueillir sur l'eau.

$$\underbrace{2H^3PO^2}_{\text{ac. hypophosphoreux.}} = H^3P + H^3PO^4.$$

$$\underbrace{4H^3PO^3}_{\text{ac. phosphoreux.}} = H^3P + 3H^3PO^4.$$

D'après M. Dumas et M. Rose, les premières portions de gaz produites dans ces décompositions sont de l'hydrogène phosphoré pur, tandis que les dernières portions contiennent des quantités notables d'hydrogène. La décomposition de l'acide phosphoreux doit se faire dans un ballon de verre très-dur pour éviter la formation de phosphites alcalins qui, par leur décomposition, donnent de l'hydrogène libre. Par l'emploi d'une température élevée, les hypophosphites, aussi bien que l'acide hypophosphoreux lui-même, donnent de l'hydrogène phosphoré; mais le gaz obtenu à l'aide de ces sels est presque toujours spontanément inflammable et mélangé d'hydrogène libre.

Digitized by Google

7. Sous l'influence de la lumière solaire, le phosphore très-divisé peut décomposer l'eau en produisant une petite quantité d'hydrogène phosphoré, en même temps que du sous-oxyde de phosphore (?). Cette décomposition est beaucoup plus abondante lorsque l'on fait bouillir du phosphore avec de l'eau et un alcali fixe, l'hydrogène phosphoré qui se dégage alors en abondance est spontanément inflammable. Cette réaction est produite par les hydrates de sodium, de potassium, de calcium, de strontium et de baryum, ainsi que, d'après quelques auteurs, par les hydrates de magnésium, de zinc et de fer (ferrosum).

Les principaux produits que l'on obtient par l'emploi des terres alcalines, sont de l'hydrogène phosphoré et un hypophosphite :

$$3CaH^2O^2 + P^8 + 6H^2O = 3CaH^4(PO^2)^2 + 2H^3P.$$

Mais les alcalis donnent, en outre, une grande quantité d'hydrogène libre et de phosphates provenant de la décomposition de l'hypophosphite sous l'influence de l'excès d'alcali caustique bouillant. La cornue ou le ballon dans lequel on opère la préparation de l'hydrogène phosphoré à l'aide de la potasse ou d'un lait de chaux, doit renfermer aussi peu d'air que possible, sans quoi il se produirait des explosions. On se débarrasse facilement de l'air qui remplit l'appareil en mettant une couche d'éther au-dessus de la liqueur alcaline et en le réduisant en vapeur ou bien en remplaçant l'air par de l'hydrogène ou de l'azote.

8. [L'acide chlorhydrique aqueux est décomposé par le phosphore ordinaire et par le phosphore rouge, à la température de 120°; il se forme de l'hydrogène phosphoré et de l'acide phosphoreux, résultant sans doute de la décomposition du trichlorure de phosphore qui se forme d'abord :

$$2P + 3HCl = PH^3 + PCl^3.$$
$$PCl^3 + 3H^2O = H^3PO^3 + 3HCl.]$$

9. On obtient encore de l'hydrogène phosphoré par l'action de l'eau sur certains phosphures impurs que l'on prépare en chauffant du phosphore avec les terres alcalines ou avec d'autres bases. On introduit, par exemple, du phosphure de calcium dans un flacon entièrement rempli d'acide chlorhydrique ou azotique étendu, et l'on y adapte immédiatement le bouchon portant le tube de dégagement; l'emploi d'une douce chaleur favorise le dégagement du gaz. Lorsqu'on jette du phosphure de calcium dans de l'eau, il s'en dégage lentement des bulles d'hydrogène phosphoré spontanément inflammable qui, en arrivant à la surface, s'enflamment et produisent des flammes très-éclairantes et des

Digitized by Google

fumées blanches qui s'élèvent, lorsque l'air est tranquille, sous forme de couronnes qui vont en s'élargissant. Si, au lieu d'employer de l'eau ou de l'acide chlorhydrique étendu, on emploie de l'acide chlorhydrique concentré, le phosphure de calcium produit un gaz qui ne s'enflamme pas spontanément. M. Dumas enveloppe le phosphure de calcium dans du papier et le fait passer dans un tube rempli d'acide chlorhydrique concentré et renversé sur la cuve à mercure ; le gaz se dégage presque instantanément et est à peu près pur.

L'hydrogène phosphoré spontanément inflammable peut être privé du composé PH^3 qu'il renferme, en le faisant passer à travers un tube contenu dans un mélange réfrigérant de glace et de sel. Suivant M. Graham, le gaz ainsi purifié redevient spontanément inflammable lorsqu'on y ajoute quelques bulles de bioxyde d'azote. L'hydrogène sulfuré perd également son inflammabilité lorsqu'on l'expose à l'action de la lumière ou au contact du potassium, du charbon et d'autres corps pulvérisés ; enfin, lorsqu'il est mélangé d'acide chlorhydrique ou de vapeurs d'éther, d'alcool, d'essence de térébenthine, etc. (Voy. les § 302-303.)

300. L'hydrogène phosphoré est un gaz incolore, condensable, d'une odeur fétide alliacée, très-peu soluble dans l'eau, plus soluble dans l'alcool, l'éther et les huiles essentielles. Il ne réagit en aucune façon sur le papier de tournesol. Sous l'influence de l'étincelle électrique, 2 volumes d'hydrogène phosphoré se décomposent en produisant 3 volumes d'hydrogène et du phosphore. La plupart des métaux, chauffés dans l'hydrogène phosphoré, se combinent au phosphore et mettent l'hydrogène en liberté. L'eau absorbe peu à peu un mélange d'hydrogène phosphoré non inflammable et d'oxygène, en produisant de l'acide phosphoreux. Le même mélange gazeux qui, sous la pression ordinaire, ne s'altère que très-lentement, se décompose brusquement avec explosion lorsqu'on diminue subitement la pression. L'hydrogène phosphoré est très-inflammable et brûle avec une flamme éclairante en produisant des fumées blanches d'acide phosphorique. Il se combine non-seulement avec l'oxygène libre, mais il enlève aussi l'oxygène à beaucoup de combinaisons oxygénées, comme le bioxyde d'azote, l'acide azotique, l'anhydride sulfureux, l'acide sulfurique, etc. Lorsqu'il est pur, il est complétement absorbé par les solutions d'acide hypochloreux et des hypochlorites.

Lorsqu'on fait arriver des bulles d'hydrogène spontanément inflammable dans un vase contenant de l'oxygène, il se produit des éclairs très-brillants accompagnés de fortes détonations qui font souvent voler le vase en éclats.

Digitized by Google

Le chlore, le brome et l'iode décomposent l'hydrogène phosphoré en s'emparant de son hydrogène et en se combinant en même temps au phosphore, lorsqu'ils sont en excès. Lorsque l'on fait arriver des bulles d'hydrogène phosphoré daus un vase rempli de gaz chlore, elles s'y enflamment en produisant une forte détonation, en même temps qu'il se forme de l'acide chlorhydrique et du protochlorure de phosphore. Lorsqu'on chauffe du soufre dans de l'hydrogène phosphoré, il se forme de l'hydrogène sulfuré et du sulfure de phosphore. L'hydrogène phosphoré précipite les métaux d'un grand nombre de solutions salines : le plomb est précipité lentement; le cuivre plus vite ; ceux qui sont le plus rapidement précipités, sont les métaux précieux. Tous ces précipités, sauf celui de mercure, sont noirs ou d'une couleur très-foncée ; ils sont formés de phosphures métalliques, comme cela a lieu pour le cuivre, d'un mélange de phosphures et de métal réduit, comme pour le mercure, ou bien de métal réduit pur, comme pour l'argent et l'or. On emploie souvent la solution de sulfate de cuivre, pour déterminer la quantité d'hydrogène libre que renferme l'hydrogène phosphoré ; il suffit pour cela de mesurer la quantité de gaz non absorbé par la solution de ce sel.

301. Quoique l'hydrogène phosphoré ne possède aucune réaction alcaline, il offre néanmoins, sous beaucoup de rapports, une grande analogie avec l'ammoniaque. Il se combine, par exemple, directement avec l'acide iodhydrique pour former l'iodhydrate de phosphamine $PH^3.HI$ ou iodure de phosphonium PH^4I. Il forme une combinaison analogue avec l'acide bromhydrique. Comme l'ammoniaque, l'hydrogène phosphoré se combine avec un grand nombre de perchlorures métalliques pour former des combinaisons salines ayant une grande analogie avec les combinaisons azotées correspondantes.

On prépare généralement l'iodhydrate de phosphamine en ajoutant une petite quantité d'eau à un mélange fait en proportions équivalentes d'iode et de petits fragments de phosphore auxquels on ajoute du verre pilé. Il se forme ainsi des fumées d'acide iodhydrique et d'iodure de phosphonium qui se condense en cristaux cubiques. M. Hofmann recommande de préférence, pour la préparation de ce composé, de chauffer doucement de l'iode dans un courant d'hydrogène phosphoré sec :

$$I^5 + 4H^3P = PI^3 + 3H^4PI.$$

[Inversement, lorsqu'on chauffe pendant quelques heures à 120°, dans des tubes scellés, du phosphore avec une solution concentrée d'acide iodhydrique, et qu'on laisse refroidir lentement, on trouve dans

Digitized by Google

la partie supérieure du tube de beaux cristaux d'iodure de phosphonium. L'acide bromhydrique se comporte d'une manière analogue. (Voy. § 299, δ.)]

L'iodure de phosphonium cristallise en cubes incolores, brillants et très-réfringents, qui, convenablement chauffés à l'abri de l'air, peuvent être sublimés sans altération. Ils sont déliquescents et se décomposent sous l'influence de l'eau en acide iodhydrique et phosphamine.

Les dérivés organiques de l'hydrogène phosphoré ont également des propriétés très-analogues aux combinaisons ammoniacales correspondantes. La triéthylphosphine PEt^3 de MM. Hofmann et Cahours, par exemple, est un liquide volatil qui se combine à différents acides pour former des sels cristallisables. Le chlorhydrate de triéthylphosphine $PEt^3.HCl$, qui correspond au chlorhydrate de triéthylamine $AzEt^3.HCl$, forme avec le chlorure platinique un sel double $(PEt^3.HCl)^2.PtCl^4$ correspondant au chloroplatinate de triéthylamine $(AzEt^3.HCl)^2.PtCl^4$. L'iodure d'éthyle se combine directement à la triéthylphosphine pour former l'iodure de tétréthylphosphonium PEt^4I, analogue à l'iodure de tétréthylammonium $AzEt^4.I$. A l'aide de ce sel on peut préparer l'hydrate de tétréthylphosphonium $PEt^4.HO$ correspondant à l'hydrate de tétréthylammonium $AzEt^4.HO$. Ces deux hydrates sont des corps solides, non volatils, très-stables, solubles dans l'eau en produisant des solutions très-alcalines, ressemblant beaucoup aux solutions des hydrates de potassium et de sodium.

302. **Hydrogène phosphoré liquide.**—L'inflammabilité spontanée de l'hydrogène phosphoré préparé par certains procédés paraît due, comme l'a d'abord remarqué M. P. Thenard, à une petite quantité de vapeur d'un hydrogène phosphoré liquide qui s'enflamme spontanément au contact de l'oxygène, et qui communique cette propriété non-seulement à la phosphamine, mais à tous les gaz combustibles auxquels il se trouve mélangé, même en très-petite quantité. On obtient cette combinaison liquide en faisant passer l'hydrogène phosphoré qui se dégage par l'action de l'eau sur le phosphure de calcium, à travers un tube en U entouré d'un mélange de glace et de sel. Il se condense ainsi un liquide incolore, très-réfringent, qui s'enflamme immédiatement à l'air et brûle avec la flamme blanche du phosphore. Exposé à la lumière ou mis en contact avec de l'acide chlorhydrique, ce liquide se décompose. Il ne se concrète pas à — 20°; il est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et dans l'éther. On admet communément que sa composition est représentée par la formule PH^2; mais quelques chimistes pensent qu'il renferme les éléments de l'eau et qu'il représente le composé hydrogéné correspondant à l'oxychlorure de phosphore, c'est-à-dire H^3PO.

Digitized by Google

303. **Hydrogène phosphoré solide.** — M. Leverrier, pour la première fois, a remarqué que lorsqu'on expose à l'action de la lumière de l'hydrogène phosphoré spontanément inflammable, il perd cette propriété, et que les parois du vase qui le renferme se recouvrent d'un dépôt solide jaune. On obtient ce corps jaune en plus grande abondance lorsqu'on traite l'hydrogène phosphoré liquide par l'acide chlorhydrique, ou qu'on fait passer de l'hydrogène phosphoré inflammable à travers de l'acide chlorhydrique, ou encore qu'on décompose le phosphure de calcium par cet acide concentré; dans toutes ces circonstances, le gaz perd la propriété de s'enflammer spontanément et laisse déposer le corps jaune; cela tient sans doute à ce que l'acide chlorhydrique décompose l'hydrogène phosphoré liquide en hydrogène phosphoré gazeux et solide. Ce dernier est insoluble dans l'eau et dans l'alcool. Une solution chaude de potasse le dissout, en produisant un dégagement de gaz hydrogène phosphoré non spontanément inflammable. L'hydrogène phosphoré solide s'enflamme à 15° environ. Sa composition n'est pas bien établie; on admet généralement qu'elle est représentée par la formule P^2H.

Phosphures.

304. Les dérivés métalliques de la phosphamine dont la formule générale est M^3P forment une classe de composés relativement peu importante et dont on ne rencontre pas de représentants dans la nature. La plupart d'entre eux s'obtiennent en chauffant les métaux ou leurs oxydes dans un courant de gaz hydrogène phosphoré ou en faisant passer ce gaz à travers les solutions de leurs sels :

$$3CuCl + PH^3 = 3HCl + PCu^3$$
$$3CuCl^2 + 2PH^3 = 6HCl + P^2Cu^3.$$

D'autres s'obtiennent par l'action directe du phosphore sur les métaux. Les phosphures des métaux pesants sont, pour la plupart, des corps cassants et brillants qui, à une température élevée, perdent tout ou partie de leur phosphore. Les phosphures alcalins ou alcalino-terreux, de calcium par exemple, s'obtiennent lorsqu'on fait passer du phosphore en vapeur sur les oxydes chauffés au rouge; dans ce cas il se forme en même temps du phosphure et du phosphate. Le produit de la réaction forme une masse pulvérulente brune, opaque, d'un aspect terreux. Traités par l'eau ou par les acides étendus, ils donnent de l'hydrogène phosphoré spontanément inflammable, en même temps que des hypophosphites ou de l'acide hypophosphoreux.

Digitized by Google

La composition de quelques phosphures métalliques paraît exprimée par la formule PM'^3 ou PM'', correspondant à la composition de l'iodure de phosphore PI^3 et d'un grand nombre d'arséniures métalliques AsM'' ou AsM''. Ils sont, en général, facilement oxydables et donnent par leur combustion des phosphates ou un mélange de métal et d'anhydride phosphorique.

Combinaisons haloïdes du phosphore.

305. **Trichlorure de phosphore.** — SYMBOLE, PCl^3. — POIDS MOLÉCULAIRE, 137,5. DENSITÉ DE VAPEUR, 68,75; ☐☐. — Cette combinaison, qui est le dérivé chloré de l'hydrogène phosphoré H^3P ou la chloraldéhyde de l'acide phosphoreux, s'obtient en faisant passer un courant modéré de chlore bien sec sur du phosphore sec et fondu placé dans une cornue tubulée munie d'un récipient. Le phosphore brûle dans le chlore et le trichlorure de phosphore qui se forme passe dans le récipient. Il se forme également lorsqu'on fait passer des vapeurs de phosphore sur du sublimé corrosif convenablement chauffé, ou lorsqu'on décompose l'hydrogène phosphoré par le chlore. Le trichlorure de phosphore est un liquide incolore, fumant à l'air, d'une densité égale à 1,45 et bouillant à 74°; il dissout abondamment le phosphore et est lui-même soluble dans la benzine et dans le sulfure de carbone. Il absorbe rapidement le chlore à froid pour former du pentachlorure de phosphore; à chaud, il absorbe également l'oxygène pour donner naissance à de l'oxychlorure de phosphore. (Brodie.) L'eau le décompose comme toutes les chloraldéhydes, en formant de l'acide chlorhydrique et de l'acide phosphoreux :

$$3H^2O + Cl^3P = 3HCl + H^3PO^3.$$

306. **Pentachlorure de phosphore.** — SYMBOLE, Cl^5P ou Cl^3PCl^2. — POIDS MOLÉCULAIRE, 208,5. — DENSITÉ DE VAPEUR, 52,1; ☐☐ *. — On peut préparer ce composé en faisant agir un excès de chlore sec sur le phosphore ou sur le trichlorure de phosphore. M. Brodie l'a obtenu en faisant arriver un courant de chlore dans une solution de phosphore dans le sulfure de carbone; il se dépose de ce dissolvant en cristaux rhomboïdaux bien définis. Il se présente habituellement sous forme d'une

(*) La densité de vapeur du perchlorure de phosphore est, comme on le voit, anormale; il paraît probable que, par la volatilisation, sa molécule se dédouble en produisant 2 volumes de trichlorure de phosphore et 2 volumes de chlore qui restent juxtaposés, et qui se recombinent par le refroidissement

Digitized by Google

masse cristalline jaune, d'une odeur très-irritante, qui se volatilise aux environs de 100° et qui peut être fondue en la maintenant sous une certaine pression. Il absorbe rapidement l'humidité atmosphérique en produisant de l'acide chlorhydrique et de l'oxychlorure de phosphore :

$$H^2O + Cl^5P = 2HCl + Cl^3PO.$$

Le pentachlorure est d'un usage fréquent dans les laboratoires pour la préparation des chlorures d'un grand nombre de radicaux, notamment des radicaux d'acides ou électro-négatifs. C'est M. Cahours qui, le premier, l'a employé à cet usage. En réagissant sur l'acide benzoïque, par exemple, il donne du chlorure de benzoïle et de l'oxychlorure de phosphore qu'on peut facilement séparer par distillation fractionnée :

$$C^7H^5O.HO + Cl^5P = C^7H^5O.Cl + HCl + Cl^3PO.$$

[Le pentachlorure de phosphore cède du chlore à un grand nombre de corps simples, en passant à l'état de trichlorure de phosphore, de phosphore ou même d'hydrogène phosphoré ; l'hydrogène et un grand nombre de métaux, le soufre, le sélénium, l'iode sont dans ce cas. (Baudrimont.) Il forme des chlorures doubles volatils avec un grand nombre de chlorures ; tels sont les chlorures doubles $PCl^5.SeCl^2$, $PCl^5.ICl$, $2PCl^5.3HgCl^2$, $2PCl^5.PtCl^4$ (Baudrimont), $2PCl^5.SnCl^4$ (Casselmann), $2PCl^5.AlCl^6$ et $2PCl^5.FfeCl^6$. (Weber.) Toutes ces combinaisons sont cristallisables et bien définies.]

307. **Oxychlorure de phosphore.** — Symbole, Cl^3PO. — Poids moléculaire, 153,5. — Densité de vapeur, 76,75 ; ☐☐. — Ce composé, qui est la trichloraldéhyde de l'acide phosphorique ou le chlorure de phosphoryle, se forme presque toujours comme produit secondaire dans la préparation des chlorures de radicaux composés ; par exemple dans l'action du pentachlorure de phosphore sur le chlorure de benzoïle mentionnée plus haut. On peut également l'obtenir en abandonnant le pentachlorure de phosphore à l'air humide jusqu'à ce qu'il soit tout à fait tombé en déliquescence, ou en faisant agir le pentachlorure de phosphore sur l'anhydride phosphorique (Bloch) :

$$P^2O^5 + 3Cl^5P = 5Cl^3PO.$$

L'oxychlorure de phosphore est un liquide fumant, incolore, d'une densité égale à 1,7 et bouillant à 110°. L'eau le décompose à la manière des chloraldéhydes, en produisant de l'acide chlorhydrique et de l'acide phosphorique :

$$3H^2O + Cl^3PO = 3HCl + H^3PO^4.$$

Digitized by Google

L'oxychlorure de phosphore, comme le pentachlorure, est fréquemment employé pour préparer les chlorures de radicaux composés, et c'est à Gerhardt qu'on doit la connaissance de cette méthode. L'acétate de sodium, par exemple, en réagissant sur l'oxychlorure de phosphore, donne naissance à du chlorure d'acétyle et à du phosphate de sodium :

$$3(C^2H^3O.NaO) + Cl^3PO = 3(C^2H^3O.Cl) + Na^3PO^4.$$

308. **Sulfochlorure de phosphore.** — Symbole, Cl^3PS. — Poids moléculaire, 169,5. — On obtient cette combinaison, qui est le dérivé sulfuré de la chloraldéhyde phosphorique, en décomposant le pentachlorure de phosphore par l'acide sulfhydrique :

$$H^2S + Cl^5P = 2HCl + Cl^3PS$$

ou par le trisulfure d'antimoine :

$$Sb^2S^3 + 3Cl^5P = 2SbCl^5 + 3Cl^3PS.$$

C'est un liquide pesant, incolore, d'une densité égale à 1,63, bouillant à 128° (124°,3 ; Baudrimont), il n'est que difficilement décomposé par l'eau, mais lorsqu'on le fait bouillir avec de la soude caustique, il se transforme en chlorure et sulfoxyphosphate de sodium. (Wurtz.)

$$6HNaO + Cl^3PS = 3NaCl + Na^3PO^3S + 3H^2O \text{ (\textit{voy.} § 332. \textit{a})}.$$

309. **Bromures de phosphore.** — On connaît un tribromure Br^3P, un pentabromure Br^5P et un oxybromure Br^3PO correspondant par leurs propriétés, leur composition et leur mode de formation aux chlorures dont il vient d'être question et auxquels ils ressemblent sous tous les rapports. Le tribromure et le pentabromure s'obtiennent avec le plus de facilité en ajoutant goutte à goutte du brome en quantité proportionnelle à une solution, maintenue froide, de phosphore dans le sulfure de carbone. Le *tribromure de phosphore* est un liquide incolore qui dissout aisément le phosphore. Sa densité est égale à 2,85 ; il bout à 175°,3 et ne se solidifie pas dans un mélange de glace et de sel.

Le *pentabromure de phosphore* est un composé cristallin jaune orange qui se volatilise sans fondre. Exposé à l'air humide, il se transforme en oxybromure ; en présence de l'hydrogène sulfuré, il produit du sulfobromure Br^3PS.

L'*oxybromure* est un liquide dense, incolore, bouillant de 170 à 200°.

Digitized by Google

Il est décomposé lentement par l'eau, avec production d'acide bromhydrique et d'acide phosphorique.

[D'après M. Hiller, l'oxybromure de phosphore est solide, fusible à 45-46°, et bouillant à 195°; on l'obtient par l'action de l'acide acétique sur le perbromure. M. Baudrimont est arrivé au même résultat.]

310. **Iodures de phosphore.** — Il existe un triiodure I^3P correspondant au trichlorure et au tribromure, et un biiodure I^2P, qui n'a pas de correspondant dans les composés bromés et chlorés du phosphore. On prépare ces iodures en dissolvant du phosphore et de l'iode dans le sulfure de carbone; par un refroidissement convenable, les iodures s'en déposent à l'état cristallisé; l'iode et le phosphore doivent être employés en proportions atomiques; si l'un ou l'autre est en excès, l'iodure que l'on obtient est souillé par du phosphore ou par de l'iode.

Le *biiodure de phosphore* I^2P est un corps rouge orange, cristallisé en prismes aplatis, fusible à 110° en un liquide rouge. Il est soluble dans le sulfure de carbone, qui l'abandonne à l'état cristallisé. L'eau le décompose en produisant de l'acide iodhydrique, de l'acide phosphorique et des flocons jaunes qui sont probablement identiques avec la combinaison rouge claire que M. Brodie a obtenue en dissolvant une petite quantité d'iode dans du phosphore fondu et maintenant la chaleur à une température de 125°.

Le *triiodure* fond à 55° et se prend par le refroidissement en cristaux bien formés; il est très-soluble dans le sulfure de carbone qui le laisse cristalliser sous forme de tables hexagonales rouge foncé. Il absorbe rapidement l'humidité atmosphérique, en donnant de l'acide iodhydrique et de l'acide phosphoreux.

Composés oxygénés du phosphore.

311. D'après les analogies, l'hydrogène phosphoré devrait donner lieu à la série des composés suivants :

H^3P	
H^3PO	aldéhyde phosphorique
H^3PO^2	acide hypophosphoreux
H^3PO^3	acide phosphoreux
H^3PO^4	acide phosphorique.

Ces trois acides sont parfaitement connus et on peut les obtenir de différentes manières; par contre l'aldéhyde phosphorique est jusqu'à présent inconnue, mais on connaît les termes correspondants qui en sont les dérivés chlorés et éthylés, Cl^3PO et Et^3PO.

Digitized by Google

Les relations que présentent entre eux les trois acides oxygénés du phosphore et l'hydrogène phosphoré sont très-instructives. On n'est point encore parvenu à transformer directement l'hydrogène phosphoré H^3P en acide hypophosphoreux H^3PO^2 ; mais, inversement, l'hydrogène phosphoré peut résulter de la désoxydation de l'acide hypophosphoreux, par exemple lorsqu'on fait agir sur sa solution aqueuse du zinc, soit seul soit en présence d'acide sulfurique. La solution d'acide hypophosphoreux, exposée à l'air, se transforme peu à peu en acide phosphoreux, puis en acide phosphorique. Chauffé seul, l'acide hypophosphoreux se dédouble en acide phosphorique et hydrogène phosphoré :

$$2H^3PO^2 = H^3P + H^3PO^4$$

L'acide phosphoreux H^3PO^3 se produit par l'oxydation lente de l'hydrogène phosphoré ou aldéhyde phosphoreuse ; inversement si l'on fait agir sur l'acide phosphoreux du zinc ou du zinc et de l'acide sulfurique, il est réduit à l'état d'hydrogène phosphoré. Exposé à l'air, l'acide phosphoreux se transforme en acide phosphorique. Sous l'influence de la chaleur, l'acide phosphoreux se décompose en produisant de l'hydrogène phosphoré et de l'acide phosphorique :

$$4H^3PO^3 = H^3P + 3H^3PO^4.$$

L'acide phosphorique se forme par la combustion vive de l'hydrogène phosphoré ou par la décomposition des acides hypophosphoreux et phosphoreux. L'acide phosphorique est beaucoup plus stable que les deux autres acides, il peut néanmoins, par désoxydation, produire de l'hydrogène phosphoré; cette réduction peut être opérée par l'action du potassium ou du sodium ou, encore, par celle du phosphore.

Les trois acides du phosphore renferment tous 3 atomes d'hydrogène, mais seul l'acide phosphorique est tribasique ou capable d'échanger ses 3 atomes d'hydrogène contre du métal. L'acide phosphoreux est bibasique et l'acide hypophosphoreux monobasique ; c'est-à-dire que le premier peut échanger 2 atomes d'hydrogène contre leur équivalent de métal, tandis que le second n'en peut échanger qu'un seul. En conséquence, l'acide hypophosphoreux ne peut former qu'une seule classe de sels ayant pour composition générale MH^2PO^2; l'acide phosphoreux forme deux classes de sels ayant respectivement pour formule MH^2PO^3 et M^2HPO^3; enfin, l'acide phosphorique forme trois classes de sels qui ont pour formules générales

$$MH^2PO^4,\ M^2HPO^4 \text{ et } M^3PO^4.$$

Digitized by Google

Mais si l'on ne connaît pas de composés phosphoreux trimétalliques, on en connaît dont le 3e atome d'hydrogène est remplacé par un radical composé; ainsi, l'on connaît l'éther phosphoreux El^3PO^3, correspondant à l'éther phosphorique Et^3PO^4.

[M. Menschutkine a démontré l'existence d'un acide acétylphosphoreux, c'est-à-dire d'un acide phosphoreux dont l'atome d'hydrogène non métallique est remplacé par le radical acétyle C^2H^3O (*voy.* § 316). Nous avons déjà fait remarquer que la nature de l'hydrogène contenu dans les acides du phosphore dépend de la quantité d'atomes d'oxygène qu'ils renferment (§ 112), et nous avons vu que certaines séries d'acides organiques présentent les mêmes particularités. M. Kekulé a nommé hydrogène alcoolique les atomes d'hydrogène qui, ne pouvant pas être remplacés par un métal, peuvent l'être par un radical composé. Nous avons déjà, à plusieurs reprises, attiré l'attention sur les relations qui existent entre les acides et les chlorures de leurs radicaux. L'acide phosphorique est à l'oxychlorure de phosphore ce que l'acide sulfurique est au chlorure de sulfuryle et l'acide sulfureux au chlorure de thionyle; il résulte de la substitution de 3HO à 3Cl :

$$3H^2O + Cl^3(PO)''' = 3HCl + \left.\begin{matrix}(PO)''' \\ H^3\end{matrix}\right\} O^3.$$

Le pentachlorure de phosphore se transforme également en acide phosphorique par l'action de l'eau.

$$4H^2O + Cl^5P = 5HCl + \left.\begin{matrix}(PO)''' \\ H^3\end{matrix}\right\} O^3,$$

et on peut envisager ce pentachlorure comme de l'oxychlorure de phosphore dont 2 atomes de chlore ont remplacé l'atome d'oxygène, soit $Cl^3(PCl^2)'''$. De même, le trichlorure de phosphore traité par l'eau donne de l'acide phosphoreux. Mais on ne connaît pas d'oxychlorures ou chloraldéhydes présentant avec les acides phosphoreux et hypophosphoreux les mêmes relations que celles qui existent entre l'oxychlorure Cl^3PO et l'acide phosphorique; ces chloraldéhydes auraient pour formule $POHCl^2$ et POH^2Cl : en échangeant son chlore contre de l'hydroxyle HO, la première de ces chloraldéhydes donnerait de l'acide phosphoreux $\left.\begin{matrix}(POH)'' \\ H^2\end{matrix}\right\} O^2$; la seconde donnerait $\left.\begin{matrix}(POH^2)' \\ H\end{matrix}\right\} O$, l'acide hypophosphoreux; ces formules, proposées par M. Lieben, expriment très-nettement les rapports que présentent les différents acides du phosphore, ainsi que les propriétés basiques et alcooliques de leurs atomes d'hydrogène. M. Wurtz admit, il y a longtemps, que le radical

Digitized by Google

de l'acide phosphoreux est PH, et celui de l'acide hypophosphoreux, PH^2; les acides phosphorique, phosphoreux et hypophosphoreux ont alors pour formules :

$$\left.\begin{matrix}P\\H^3\end{matrix}\right\}O^4,\quad \left.\begin{matrix}PH\\H^2\end{matrix}\right\}O^3,\quad \text{et}\quad \left.\begin{matrix}PH^2\\H\end{matrix}\right\}O^2.$$

L'acide phosphorique forme plusieurs anhydrides acides dont les principaux sont les acides métaphosphorique et pyro- ou paraphosphorique :

$$\left.\begin{matrix}PO\\H^3\end{matrix}\right\}O^3 - H^2O = \left.\begin{matrix}PO\\H\end{matrix}\right\}O^2,\ \text{acide métaphosphorique,}$$

$$2\left.\begin{matrix}PO\\H^3\end{matrix}\right\}O^3 - H^2O = \left.\begin{matrix}(PO)^2\\H^4\end{matrix}\right\}O^5,\ \text{acide pyrophosphorique.}$$

Entre ces deux anhydrides s'en placent plusieurs autres dont on ne connaît que quelques sels et dont il sera question plus loin.

On connaît deux anhydrides du phosphore, ce sont l'anhydride phosphoreux P^2O^3 et l'anhydride phosphorique P^2O^5: quant à l'anhydride hypophosphoreux P^2O, il est inconnu, mais l'on connaît les trois composés sulfurés correspondant à ces trois anhydrides. On obtient l'anhydride phosphoreux par la combustion du phosphore dans une quantité restreinte d'air sec, et l'anhydride phosphorique par la combustion du phosphore dans un excès d'air ou d'oxygène sec; ces deux anhydrides sont blancs, amorphes et réagissent énergiquement sur l'eau pour produire les acides correspondants :

$$P^2O^3 + 3H^2O = 2H^3PO^3,\quad P^2O^5 + 3H^2O = 2H^3PO^4.$$

Il a déjà été question de la classe des sulfoxyphosphates (§ 308) M^3PO^3S, dont on connaît plusieurs sels. On peut les considérer comme des phosphates dont 1 atome d'oxygène est remplacé par du soufre. Leurs relations sont donc analogues à celles qui existent entre les thiosulfates (hyposulfites) M^2SO^3S et les oxysulfates (sulfates) M^2SO^4 (§ 166). On connaît également des hypophosphites, des phosphites et des phosphates dont tout l'oxygène est remplacé par du soufre.

Nous allons maintenant faire l'histoire des différents composés oxygénés du phosphore.

312. **Sous-oxyde de phosphore.** — Lorsqu'on brûle du phosphore dans l'air ou dans l'oxygène, il reste après la combustion une masse rouge orange qui tombe peu à peu en déliquescence et se transforme en acide phosphoreux; on obtient la même substance en plus grande

Digitized by Google

quantité lorsque l'on fait arriver un courant d'oxygène à travers du phosphore fondu sous une couche d'eau chaude; exprimée entre des feuilles de papier, séchée et lavée au sulfure de carbone, elle forme une masse rouge foncé qui a été décrite autrefois comme un oxyde de phosphore, mais aujourd'hui on la considère généralement comme du phosphore amorphe qui retient une petite quantité d'acide phosphorique. M. Le Verrier a remarqué que lorsqu'on expose à l'air des fragments de phosphore sous une couche de trichlorure de phosphore, il se forme une substance jaune, soluble dans l'eau, et dont la solution se transforme, à une température élevée, en acide phosphorique et en une substance floconneuse. Celle-ci, séchée dans le vide sec, forme une poudre jaune citron dont la composition correspond à la formule P^4O; elle se conserve inaltérée dans l'air sec; lorsqu'on la chauffe, elle prend une couleur rouge clair sans que, même à 300°, elle change de composition. A une température plus élevée, elle s'enflamme.

Acide hypophosphoreux et ses sels.

313. **Acide hypophosphoreux.** — SYMBOLE, H^3PO^2. — POIDS MOLÉCULAIRE, 66. — On prépare cet acide en décomposant l'hypophosphite de baryum en solution aqueuse par son équivalent d'acide sulfurique, suivant l'équation :

$$Ba''(H^2PO^2)^2 + H^2SO^4 = 2H^3PO^2 + BaSO^4;$$

on concentre la liqueur séparée par filtration du sulfure de baryum formé. On peut aussi décomposer l'hypophosphite de plomb par l'hydrogène sulfuré et concentrer la liqueur filtrée.

L'acide hypophosphoreux forme un liquide sirupeux, incristallisable, d'une forte réaction acide. Chauffé, il se décompose en hydrogène phosphoré et acide phosphorique :

$$2H^3PO^2 = H^3P + H^3PO^4.$$

Sa solution aqueuse forme une liqueur incolore qui s'oxyde peu à peu à l'air en produisant d'abord de l'acide phosphoreux, puis de l'acide phosphorique. Elle réduit les solutions d'argent et d'or en en précipitant l'argent et l'or à l'état métallique. Elle réduit également la solution de sublimé corrosif en précipitant soit du calomel, soit du mercure métallique, suivant la quantité qu'on en emploie. La solution d'acide hypophosphoreux produit avec les solutions des sels de cuivre une réaction très-remarquable découverte par M. Wurtz, et qui peut servir à distin-

Digitized by Google

guer l'acide hypophosphoreux de l'acide phosphoreux, dont les réactions sont en général très-semblables. Lorsqu'on ajoute un excès d'acide hypophosphoreux à une solution de sulfate de cuivre et qu'on chauffe vers 55° ou 60°, il se forme un précipité rouge presque insoluble dans l'eau d'hydrure de cuivre, CuH, qui se décompose par l'ébullition en cuivre métallique et hydrogène. Si, dans cette expérience, on emploie un excès de sulfate de cuivre ou qu'on porte la solution à une température trop élevée, il se précipite immédiatement du cuivre métallique. Le précipité d'hydrure de cuivre se distingue très-facilement du cuivre métallique en ce qu'il se dissout très-rapidement dans l'acide chlorhydrique avec dégagement d'hydrogène, tandis que le cuivre métallique lui-même est insoluble. En même temps que l'hydrure de cuivre, il se précipite du soufre provenant de la réduction de l'acide sulfurique; mélangé avec de l'acide sulfurique et traité par du zinc, l'acide hypophosphoreux donne de l'hydrogène phosphoré.

314. **Hypophosphites.** — Symbole, MH^2PO^2. — α. On peut préparer ces sels en neutralisant l'acide libre par une base; c'est ainsi que d'habitude on prépare l'hypophosphite de plomb. — β. On les obtient également en faisant bouillir du phosphore avec des solutions alcalines. La réaction du phosphore avec la chaux ou la baryte est exprimée par l'équation :

$$3BaH^2O^2 + P^8 + 6H^2O = 3Ba(H^2PO^2)^2 + 2H^3P;$$

en concentrant avec précaution, on obtient ces hypophosphites à l'état cristallisé. Lorsqu'on fait bouillir du phosphore avec une solution d'hydrate de potassium, la réaction s'établit de même, seulement il se forme en même temps une forte proportion de phosphate de potassium. Lorsqu'on fait agir du phosphore sur de la chaux, de la strontiane ou de la baryte anhydre, on obtient des combinaisons mal définies connues sous le nom de phosphures de calcium, de strontium et de baryum. Par l'action de l'eau sur ces composés, il se forme de l'hydrogène phosphoré et des hypophosphites. Le résultat paraît être le même lorsqu'on fait agir de l'eau sur un mélange de chaux et de phosphore. — γ. On prépare beaucoup d'hypophosphites par double décomposition. Lorsque l'on fait bouillir de l'oxalate de magnésium avec une solution d'hypophosphite de calcium, il se forme de l'oxalate de calcium insoluble et de l'hypophosphite de magnésium qui reste en solution :

$$MgCO^5 + Ca(H^2PO^2)^2 = CaCO^5 + Mg(H^2PO^2)^2.$$

Digitized by Google

On peut de même décomposer l'hypophosphite de baryum par des sulfates solubles.

L'hypophosphite de magnésium $Mg(H^2PO^2)^2.6H^2O$ cristallise en cristaux réguliers, brillants, qui s'effleurissent rapidement à l'air. Les sels correspondants de nickel, de cobalt et de fer (ferrosum) contiennent également 6 molécules d'eau de cristallisation. Les hypophosphites de sodium, de calcium et de baryum sont généralement obtenus anhydres; le dernier est également connu à l'état hydraté.

Les hypophosphites sont, pour la plupart, solubles dans l'eau et cristallisables; quelques-uns sont aussi solubles dans l'alcool. Lorsqu'ils sont secs, ils sont inaltérables à l'air, mais leurs solutions s'oxydent facilement, surtout à l'ébullition. Traités par les alcalis bouillants, ils se transforment en phosphates avec dégagement d'hydrogène.

$$KH^2PO^2 + 2KHO = K^3PO^4 + H^4.$$

Lorsqu'on chauffe fortement les hypophosphites secs, ils se décomposent en brûlant par suite de la production d'hydrogène phosphoré. Les hypophosphites, surtout à chaud, sont de puissants agents de réduction.

Anhydrides phosphoreux, acide phosphoreux et phosphites.

315. **Anhydride phosphoreux.** — SYMBOLE, P^2O^3. — POIDS MOLÉCULAIRE, 110. — On ne peut obtenir cette combinaison que lorsqu'on brûle lentement du phosphore. Lorsqu'on expose du phosphore, à la température ordinaire, à l'air sec ou dans de l'oxygène, il devient lumineux et se recouvre d'une couche d'anhydride phosphoreux. Mais cette combustion est très-imparfaite. L'opération se fait en brûlant du phosphore sec dans un courant très-lent d'air sec; l'anhydride phosphoreux se dépose alors au-dessus du phosphore en un sublimé floconneux. Dans les circonstances ordinaires, la combustion du phosphore donne lieu à un mélange d'anhydrides phosphoreux et phosphorique et d'un peu de sous-oxyde de phosphore. L'anhydride phosphoreux forme des flocons volumineux blancs, volatils et doués d'une odeur alliacée. Il ne rougit pas le papier de tournesol lorsqu'il est parfaitement sec. Il absorbe avec avidité l'humidité atmosphérique en s'échauffant beaucoup; la réaction est beaucoup plus énergique lorsqu'on l'arrose directement d'eau; il s'y dissout en produisant un sifflement, et il se transforme en acide phosphoreux :

$$P^2O^3 + 3H^2O = 2H^3PO^3.$$

Digitized by Google

316. **Acide phosphoreux.** — Symbole, H^3PO^3. — Poids moléculaire, 82. — α. Cet acide se forme, comme on vient de le voir, par l'action de l'eau sur son anhydride.

β. Il prend naissance aussi par l'oxydation lente de l'hydrogène phosphoré H^3P. Ce gaz se transforme en acide phosphoreux lorsqu'on le laisse séjourner sur de l'eau tenant de l'air en dissolution. 2 volumes d'hydrogène phosphoré non spontanément inflammable s'unissent tranquillement à 3 volumes d'oxygène si l'on refroidit assez le mélange pour éviter qu'il y ait explosion.

γ. On prépare fréquemment l'acide phosphoreux par la simple exposition du phosphore à l'air humide. A cet effet, on dispose des bâtons de phosphore dans une série de tubes effilés à une extrémité et ouverts ; l'on place ces tubes dans un entonnoir et on expose le tout dans une atmosphère saturée d'humidité ; il se forme peu à peu un liquide acide épais qui ruisselle des bâtons de phosphore et qui s'écoule par l'entonnoir dans un flacon ; les bâtons de phosphore s'amincissent peu à peu et finissent par disparaître. Le liquide dense ainsi obtenu est un mélange d'acides phosphoreux et phosphorique ; ce mélange, qui était considéré autrefois comme un acide particulier du phosphore, est généralement désigné sous le nom d'acide phosphatique.

δ. Enfin, on prépare aussi l'acide phosphoreux par l'action de l'eau sur le trichlorure de phosphore

$$3H^2O + Cl^3P = 3HCl + H^3PO^3.$$

On fait passer lentement un courant de chlore à travers une couche de quelques centimètres de phosphore fondu sous une couche d'eau chaude ; de cette manière, chaque bulle de chlore est complétement absorbée par le phosphore et le trichlorure de phosphore qui se forme est décomposé immédiatement par l'eau. En concentrant la solution, on en chasse l'acide chlorhydrique formé en même temps. Il faut éviter l'action d'un excès de chlore qui provoquerait la formation d'acide phosphorique.

L'acide phosphoreux se présente le plus souvent sous forme d'un liquide sirupeux incristallisable ; néanmoins on peut l'obtenir cristallisé lorsqu'on refroidit convenablement une solution aqueuse concentrée. L'acide phosphoreux, sirupeux ou cristallisé, est très-déliquescent. Chauffé fortement, il se décompose en acide phosphorique et hydrogène phosphoré :

$$4H^3PO^3 = H^3P + 3H^3PO^4.$$

Digitized by Google

Si la calcination a lieu au contact de l'air, l'acide phosphoreux éprouve une combustion vive. La solution aqueuse d'acide phosphoreux possède une forte réaction acide; exposée à l'air, elle en absorbe l'oxygène pour se transformer en acide phosphorique. C'est un puissant agent de réduction, qui précipite à l'état métallique l'or, l'argent et le mercure de leurs solutions, comme le fait l'acide hypophosphoreux. Traité par le zinc et l'acide sulfurique, il fournit de l'hydrogène phosphoré.

[Lorsqu'on chauffe pendant longtemps à 120° de l'acide phosphoreux avec son équivalent de chlorure d'acétyle, il se forme de l'acide chlorhydrique et de l'acide acétique libres, et 2 molécules d'acide phosphoreux se réunissent pour former avec l'acide acétique 1 molécule d'acide acéto-phosphoreux renfermant le radical acétyle substitué à 1 atome d'hydrogène (alcoolique) :

$$2\left\{\begin{matrix}(POH)\\H^2\end{matrix}\right\}O^2 + 2C^2H^3OCl = 2HCl + \left\{\begin{matrix}C^2H^3O\\H\end{matrix}\right\}O + \left\{\begin{matrix}(PO)^2H(C^2H^3O)\\H^2\end{matrix}\right\}O^3.$$

Acide phosphoreux. Chlorure d'acétyle. Acide acétique. Acide acéto-pyrophosphoreux.

Cet acide a été nommé acide acéto-pyrophosphoreux pour montrer son analogie avec l'acide pyrophosphorique, il permet de supposer l'existence de l'acide pyrophosphoreux inconnu, ayant avec l'acide phosphoreux les mêmes relations que l'acide pyrophosphorique avec l'acide phosphorique :

$$2\left\{\begin{matrix}P\\H^3\end{matrix}\right\}O^3 - H^2O = \left\{\begin{matrix}P^2\\H^4\end{matrix}\right\}O^5 \text{ ou } \left\{\begin{matrix}(PO)^2H^2\\H^2\end{matrix}\right\}O^3.$$

On obtient l'acide acéto-pyrophosphoreux pur en décomposant son sel de plomb par l'hydrogène sulfuré. Il cristallise avec 2 molécules d'eau en formant une masse radiée et feuilletée, ressemblant à l'acide phosphoreux cristallisé, mais moins déliquescent. Il forme un sel neutre de potasse renfermant $P^2(C^2H^3O)HK^2O^5$ et cristallisant avec 2 molécules d'eau en prismes monocliniques brillants. (Menschutkine.)]

317. **Phosphites.** — Symbole, MH^2PO^3 et M^2HPO^3. — On obtient ces sels par l'action des bases sur l'acide libre, ou par double décomposition entre les phosphites solubles et d'autres sels. Le sel de sodium dimétallique $Na^2HPO^3.5H^2O$ cristallise en cristaux rhomboédriques. Tous les phosphites sont décomposés par la chaleur en mettant de l'hydrogène en liberté et, s'ils sont bibasiques, de l'hydrogène phosphoré. Les phosphites sont plus stables que les hypophosphites. Leurs solutions sont assez stables lorsqu'on les expose à l'air à la température ordinaire; traités par les alcalis caustiques bouillants, ils ne sont pas trans-

Digitized by Google

formés en phosphates. Ils précipitent à l'état métallique, à froid, l'or, l'argent et le mercure de leurs solutions, ainsi que le cuivre à l'ébullition. Ils réduisent l'acide sulfureux à l'état d'acide sulfhydrique :

$$3Na^2HPO^3 + H^2SO^3 = 3Na^2HPO^4 + H^2S.$$

Les phosphites bibasiques, autres que les phosphites alcalins, sont peu solubles dans l'eau ; celui de plomb est presque insoluble. Les phosphites acides sont plus solubles. Les solutions des phosphites ne précipitent le magnésium que de ses solutions très-concentrées mélangées d'ammoniaque et de chlorure d'ammonium.

Anhydride et acide phosphorique; phosphates.

318. L'acide phosphorique, H^3PO^4, est une combinaison des mieux définies et des mieux connues, qui se présente en cristaux durs et incolores. C'est un acide tribasique comme le montre, par exemple, la composition de ses sels de soude :

H^3PO^4 Acide phosphorique ou orthophosphorique.
NaH^2PO^4 Phosphate monométallique, dit phosphate acide.
Na^2HPO^4 Phosphate dimétallique, dit phosphate neutre.
Na^3PO^4 Phosphate trimétallique, dit phosphate basique.

Il forme également trois éthers correspondants :

H^3PO^4 Acide phosphorique.
EtH^2PO^4 Acide éthylphosphorique.
Et^2HPO^4 Ácide diéthylphosphorique.
Et^3PO^4 Phosphate d'éthyle.

L'acide éthylphosphorique et l'acide diéthylphosphorique possèdent les caractères d'acides bibasique et monobasique, tandis que le phosphate d'éthyle est parfaitement neutre. Les phosphates monométalliques ont une réaction acide très-prononcée, tandis que les phosphates trimétalliques solubles présentent une réaction alcaline et que les phosphates dimétalliques, quoique intermédiaires entre les deux précédents, ne sont pas absolument neutres et ont également, pour la plupart, une réaction légèrement alcaline. Il arrive souvent que les 3 atomes d'hydrogène de l'acide phosphorique sont remplacés par des métaux ou par des radicaux différents. Le réactif connu sous le nom de sel de phosphore ou de sel microcosmique, et employé dans les recherches au

Digitized by Google

chalumeau, est une phosphate dimétallique de sodium et d'ammonium :

$$Na(AzH^4)HPO^4.$$

319. Acide métaphosphorique. — Lorsqu'on chauffe au rouge le phosphate monosodique, il se décompose en perdant de l'eau et en produisant un nouveau sel :

$$NaH^2PO^4 = NaPO^3 + H^2O.$$

Ce nouveau sel est soluble dans l'eau, et sa solution précipite les sels métalliques et alcalino-terreux ; ainsi, avec l'azotate de plomb, il se produit la réaction :

$$2NaPO^3 + Pb''(AzO^3)^2 = 2NaAzO^3 + Pb''(PO^3)^2.$$

Si l'on met ce précipité en suspension dans l'eau et qu'on le décompose par l'hydrogène sulfuré, on obtient un nouvel acide formé suivant l'équation :

$$Pb''(PO^3)^2 + H^2S = PbS + 2HPO^3.$$

Ce nouvel acide, qui a été nommé acide métaphosphorique, a des propriétés très-différentes de l'acide phosphorique ordinaire qu'il convient de désigner sous le nom d'acide orthophosphorique, pour indiquer qu'il constitue l'acide normal. Ces deux combinaisons sont solubles dans l'eau et constituent des acides très-bien caractérisés. Mais l'acide métaphosphorique coagule l'albumine, ce que ne fait pas l'acide orthophosphorique. L'acide métaphosphorique donne avec les sels neutres de baryum un précipité blanc, tandis que l'acide orthophosphorique n'y produit un précipité que par l'addition d'un alcali. L'acide métaphosphorique donne un précipité blanc avec l'azotate d'argent ; l'acide orthophosphorique ne produit un précipité que lorsqu'on le neutralise par un alcali, et le précipité est alors jaune. Si l'on compare les formules de l'acide métaphosphorique et des métaphosphates avec celles de l'acide orthophosphorique et des orthophosphates, on voit que les premières diffèrent des secondes par 1 molécule d'eau ou de base en moins, comme il suit :

$$\begin{aligned}
HPO^3 &= H^3PO^4 - H^2O.\\
NaPO^3 &= Na^2HPO^4 - NaHO.\\
AgPO^3 &= Ag^3PO^4 - Ag^2O.\\
Ba''(PO^3)^2 &= Ba(H^2PO^4)^2 - 2H^2O.\\
Pb(PO^3)^2 &= Pb^3(PO^4)^2 - 2PbO.
\end{aligned}$$

Digitized by Google

L'expérience montre également que lorsque les métaphosphates fixent 1 molécule d'eau, ils se transforment en orthophosphates de même que ceux-ci, en perdant 1 molécule d'eau, passent à l'état de métaphosphates; les exemples qui suivent mettent ces relations en évidence :

α. L'acide métaphosphorique, en solution aqueuse, se tranforme lentement à froid, rapidement à l'ébullition, en acide orthophosphorique :

$$HPO^3 + H^2O = H^3PO^4.$$

β. Le métaphosphate de baryum qui est insoluble dans l'eau, étant mis en contact avec de l'eau, s'y dissout néanmoins, lentement à froid et rapidement à chaud, en se transformant en orthophosphate monométallique soluble : $Ba''(PO^3)^2 + 2H^2O = Ba''(H^2PO^4)^2$. Le métaphosphate de sodium se transforme de même en orthophosphate acide, ou, si l'on ajoute de l'alcali, en orthophosphate neutre ou basique.

γ. Lorsqu'on fait bouillir avec de l'eau les métaphosphates des métaux pesants, d'argent ou de plomb, par exemple, ils se transforment en orthophosphates trimétalliques et acide orthophosphorique : $3AgPO^3 + 3H^2O = Ag^3PO^4 + 2H^3PO^4$. Si l'on rend l'eau alcaline, il se forme des orthophosphates alcalins :

δ. Lorsque l'on fond un métaphosphate avec un oxyde, un hydrate ou un carbonate, il passe à l'état d'orthophosphate trimétallique :

$$NaPO^3 + Na^2CO^3 = Na^3PO^4 + CO^2.$$

Inversement :

ε. Lorsque l'on calcine l'acide orthophosphorique au rouge sombre, il perd de l'eau et donne de l'acide métaphosphorique :

$$H^3PO^4 - H^2O = HPO^3.$$

ζ. Un orthophosphate monométallique perd également 1 molécule d'eau au rouge et se transforme en métaphosphate : $NaH^2PO^4 - H^2O = NaPO^3$. Lorsqu'une des bases d'un orthophosphate dimétallique est volatil, il se forme également un métaphosphate :

$$Na(AzH^4)HPO^4 - AzH^4.HO = NaPO^3.$$

η. Lorsque l'on calcine un orthophosphate trimétallique avec un anhydride fixe au feu, comme l'anhydride silicique ou borique, il y a encore production de métaphosphate :

$$SiO^2 + Na^3PO^4 = Na^2SiO^3 + NaPO^3.$$

Digitized by Google

L'anhydride phosphorique qui attire l'humidité de l'air ou qu'on traite par l'eau froide se transforme en acide métaphosphorique : $P^2O^5 + H^2O = 2HPO^3$. Cependant, il se forme en même temps de l'acide orthophosphorique, et celui-ci prend seul naissance lorsqu'on traite l'anhydride phosphorique par l'eau bouillante : $P^2O^5 + 3H^2O = 3H^3PO^4$. Il paraît néanmoins probable que, dans ce dernier cas, il se forme également d'abord de l'acide métaphosphorique qui ne fixe de l'eau qu'après coup pour passer à l'état d'acide orthophosphorique. Lorsqu'on fond de l'anhydride phosphorique avec un sel dont l'anhydride est volatil, il se forme un ortho- ou un métaphosphate selon la facilité avec laquelle le sel peut abandonner son anhydride. Ainsi l'anhydride phosphorique, calciné avec du sulfate de magnésium, le décompose suivant l'équation :

$$P^2O^5 + 3MgSO^4 = Mg^3(PO^4)^2 + 3SO^3.$$

Tandis qu'avec le sulfate de potassium, la réaction est différente :

$$P^2O^5 + K^2SO^4 = 2KPO^3 + SO^3.$$

Lorsque l'on compare entre eux les métaphosphates et les orthophosphates, on remarque que les métaphosphates sont des anhydrosels de l'acide orthophosphorique, tandis que les orthophosphates représentent des sels basiques de l'acide métaphosphorique. Ainsi, lorsque l'on calcine de l'orthophosphate trisodique avec de l'anhydride phosphorique, il se produit du métaphosphate de sodium :

$$Na^3PO^4 + P^2O^5 = 3NaPO^3.$$

Inversement, si l'on décompose le métaphosphate de sodium par du charbon, il se forme de l'orthophosphate trisodique indécomposable par le charbon, et de l'anhydride phosphorique qui est décomposé en donnant naissance à du phosphore et à de l'oxyde de carbone :

$$3NaPO^3 + C^5 = Na^3PO^4 + 5CO + P^2.$$

Lorsque, au contraire, on chauffe un métaphosphate avec une base, il se transforme, comme on l'a vu, en orthophosphate. Indépendamment de ces réactions, les orthophosphates trimétalliques présentent d'autres caractères des sels basiques. Ainsi ils manifestent une réaction alcaline et cèdent facilement 1 molécule de base à des acides très-faibles, tels que l'acide carbonique, et même à l'eau ajoutée en excès. D'un autre côté, on peut transformer un métaphosphate en orthophosphate lorsqu'on le traite par un sel basique soluble. Si, par exemple,

Digitized by Google

on ajoute de l'acétate tribasique de plomb à du métaphosphate de sodium, il y a toujours production d'une quantité notable d'orthophosphate de plomb :

$$2NaPO^3 + Pb(C^2H^3O^2)^2.2PbO = Pb^3(PO^4)^2 + 2C^2H^3NaO^2.$$

L'existence de deux classes de sels différant les uns des autres par 1 molécule de base ou d'eau basique, n'est pas un fait particulier aux phosphates, ce fait se retrouve plus ou moins accentué, pour beaucoup d'autres sels d'acides polybasiques. Ainsi l'on connaît deux classes de silicates que l'on peut comparer aux méta- et orthophosphates :

KPO^3	métaphosphate,	K^3PO^4	orthophosphate.
K^2SiO^3	métasilicate,	Mg''^2SiO^4	orthosilicate.

Ces relations paraissent aussi s'observer pour les azotates et pour les carbonates, avec cette différence, cependant, que les orthophosphates et les orthosilicates sont la forme habituelle des phosphates et des silicates, tandis que les azotates et les carbonates affectent particulièrement la forme de métazotates et de métacarbonates :

$Pb''(AzO^3)^2$	métazotate,	$Pb''HAzO^4$	orthoazotate.
$Fe''(CO^3)$	métacarbonate,	$Cu''^3(HCO^4)^2$	orthocarbonate.

Il est à remarquer que les métasels, quoique renfermant 3 atomes d'oxygène, diffèrent d'une manière frappante des sels normaux à 3 atomes d'oxygène, en ce qu'ils sont inoxydables. Ainsi, les chlorates, iodates, sulfites, sélénites, phosphites, arsénites, lactates, etc., sont tous susceptibles de fixer l'oxygène, directement ou indirectement, comme le montrent les formules suivantes ; tandis que les azotates, carbonates, métaphosphates et métasilicates, sont absolument inoxydables :

$MClO^3$	MIO^3	M^2SO^3	M^2SeO^3	M^2PO^3	M^3AsO^3	$C^3H^4M^2O^3$,	etc.
$MClO^4$	MIO^4	M^2SO^4	M^2SeO^4	M^3PO^4	M^3AsO^4	$C^3H^4M^2O^4$,	etc.

320. Acide pyrophosphorique. — Entre les orthophosphates et les métaphosphates viennent se ranger trois classes au moins de sels intermédiaires, dont la plus importante est celle des pyrophosphates ou paraphosphates dont la composition générale est exprimée par la formule $M^4P^2O^7$ (§ 331). On peut considérer les paraphosphates comme

Digitized by Google

résultant de l'union de 1 molécule d'un orthophosphate avec 1 molécule d'un métaphosphate :

$$M^4P^2O^7 = M^3PO^4 + MPO^3.$$

Les 4 atomes d'hydrogène de l'acide pyrophosphorique $H^4P^2O^7$ peuvent être remplacés par leur équivalent d'un seul métal ou de plusieurs métaux différents. Les pyrophosphates qui renferment deux métaux différents sont, en général, constitués de telle sorte que l'un des métaux remplace, d'une manière équivalente, 3 atomes d'hydrogène, tandis que le quatrième atome est remplacé par l'autre métal ; tel est, par exemple, le pyrophosphate de cuivre et de sodium, dérivant de 1 molécule double d'acide pyrophosphorique, $Cu''^3Na^2(P^2O^7)^2$. La tendance que manifeste l'acide pyrophosphorique à former de pareils sels vient à l'appui de la manière de voir énoncée plus haut, qui consiste à envisager les pyrophosphates comme des combinaisons d'orthophosphates et de métaphosphates. Ainsi on peut écrire le pyrophosphate cuprico-sodique $Cu''^3(PO^4)^2.(NaPO^3)^2$.

Le pyrophosphate de sodium se forme par la calcination au rouge de l'orthophosphate disodique :

$$2Na^2HPO^4 = Na^4P^2O^7 + H^2O.$$

Ce nouveau sel est soluble dans l'eau et sa solution donne avec les sels solubles de plomb et d'argent des précipités de pyrophosphates insolubles :

$$Na^4P^2O^7 + 2Pb''(AzO^3)^2 = Pb''^2P^2O^7 + 4NaAzO^3.$$

Lorsque l'on traite ce pyrophosphate de plomb, en suspension dans l'eau, par de l'hydrogène sulfuré, il se forme de l'acide pyrophosphorique :

$$Pb^2P^2O^7 + 2H^2S = H^4P^2O^7 + 2PbS.$$

L'acide pyrophosphorique se distingue par ses propriétés de l'acide orthophosphorique aussi bien que de l'acide métaphosphorique. Ainsi, il diffère de ce dernier en ce qu'il ne coagule par l'albumine et qu'il ne précipite pas les solutions neutres de baryum et d'argent ; en cela, il ressemble à l'acide phosphorique ordinaire ; mais, tandis que ce dernier, après neutralisation, donne avec l'azotate d'argent un précipité jaune de phosphate triargentique Ag^3PO^4, comme on l'a déjà vu, l'acide pyrophosphorique donne, dans les mêmes circonstances, un précipité blanc de pyrophosphate $Ag^4P^2O^7$.

Digitized by Google

α. On vient de voir comment les pyrophosphates peuvent prendre naissance par la calcination d'un orthophosphate.

β. Inversement, les pyrophosphates, chauffés avec de l'eau ou avec une base, se transforment de nouveau en orthophosphates ;

$$Na^4P^2O^7 + H^2O = 2Na^2HPO^4$$
$$Na^4P^2O^7 + 2NaHO = 2Na^3PO^4 + H^2O.$$

On observe les mêmes relations entre les acides orthophosphorique et pyrophosphorique qu'entre leurs sels correspondants.

γ. Ainsi, si l'on chauffe l'acide orthophosphorique à 215°, il se transforme presque complétement en acide pyrophosphorique.

$$2H^3PO^4 - H^2O = H^4P^2O^7.$$

δ. Inversement, l'acide pyrophosphorique, porté à l'ébullition avec de l'eau, repasse à l'état d'acide orthophosphorique :

$$H^4P^2O^7 + H^2O = 2H^3PO^4.$$

ε. L'acide pyrophosphorique, chauffé au rouge sombre, se transforme en acide métaphosphorique.

$$H^4P^2O^7 - H^2O = 2HPO^3 ;$$

on n'a pas encore pu produire la réaction inverse, parce que l'acide métaphosphorique se transforme immédiatement en acide orthophosphorique lorsqu'on le fait bouillir avec de l'eau.

ζ. Mais lorsqu'on traite les métaphosphates par un oxyde, un hydrate ou un carbonate, en proportions déterminées, ils passent à l'état de pyrophosphates :

$$2NaPO^3 + Na^2CO^3 = Na^4P^2O^7 + CO^2.$$

321. MM. Fleitmann et Henneberg, en fondant ensemble 1 molécule de pyrophosphate de sodium $Na^3PO^4.NaPO^3$ et 2 molécules de métaphosphate, ont obtenu un sel ayant pour composition $Na^3PO^4.3NaPO^3$, soit $Na^6P^4O^{13}$. Ce sel se dissout, sans décomposition, dans une petite quantité d'eau bouillante, et s'en sépare à l'état cristallisé par l'évaporation au-dessus de l'acide sulfurique. Un excès d'eau bouillante le décompose, mais sa solution aqueuse froide est assez stable. On peut, par double décomposition obtenir des sels insolubles ayant une constitution analogue. MM. Fleitmann et Henneberg ont encore obtenu un autre sel cris-

Digitized by Google

tallisable, mais très-instable, dont la composition est exprimée par la formule $Na^3PO^4.9NaPO^3$ ou $Na^{12}P^{10}O^{31}$, et qui se forme lorsque l'on fait fondre 1 molécule de pyrophosphate avec 8 molécules de métaphosphate de sodium ; par double décomposition, on peut obtenir les phosphates insolubles correspondants. La meilleure manière de faire ressortir les proportions de base et d'anhydride qui existent dans ces sels, consiste à rapporter ces proportions à celle de la base contenue dans le sel le plus complexe, c'est-à-dire à 6 molécules de base :

Orthophosphates.	$6M^2O.2P^2O^5 = 4M^3PO^4$.
Pyrophosphates.	$6M^2O.3P^2O^5 = 3M^4P^2O^7$.
Sel α de Fleitmann et Henneberg. . . .	$6M^2O.4P^2O^5 = 2M^6P^4O^{15}$.
Sel β de Fleitmann et Henneberg. . . .	$6M^2O.5P^2O^5 = 1M^{12}P^{10}O^{31}$.
Métaphosphates.	$6M^2O.6P^2O^5 = 12MPO^3$.

322. **Anhydride phosphorique.** — Symbole, P^2O^5. — Poids moléculaire, 142. — Cette combinaison se produit par la combustion vive du phosphore dans un excès d'air ou d'oxygène sec. On opère d'habitude cette combustion dans un grand ballon de verre portant deux tubulures latérales. Le col de ce ballon porte un bouchon traversé par un large tube de verre qui descend jusqu'au centre environ du ballon et à la partie inférieure duquel est suspendue, par des fils de platine, une petite capsule de porcelaine dans laquelle on fait tomber des fragments de phosphore à travers le tube qu'on peut fermer par un bouchon à sa partie supérieure. L'une des tubulures latérales du ballon est mise en communication avec un tube en U rempli de ponce sulfurique pour dessécher l'air qu'on est obligé de faire passer dans l'appareil ; l'autre tubulure communique avec un grand flacon de Woulfe, dans lequel va se condenser une partie du produit de la combustion. Lorsque l'appareil est disposé, on met le feu au phosphore à l'aide d'une tige métallique chauffée qu'on introduit par le tube vertical ; on ferme ce tube et l'on fait passer un courant d'air dans le ballon, soit à l'aide d'un soufflet en communication avec le tube en U, soit à l'aide d'un aspirateur adapté au flacon de Woulfe. De temps en temps on laisse tomber dans la capsule, à travers le tube vertical, des fragments de phosphore, en ayant soin de refermer immédiatement ce tube. L'anhydride phosphorique qui se forme par cette combustion se condense à l'état d'un dépôt blanc floconneux, dans le ballon lui-même et dans le flacon de Woulfe qui est en communication avec lui. On remplace fréquemment le flacon de Woulfe par un simple flacon à col large, muni d'un bouchon, à cause de la difficulté d'en retirer le dépôt.

L'anhydride phosphorique constitue une masse floconneuse, amorphe,

Digitized by Google

d'un blanc de neige, fusible au rouge et volatile au rouge blanc. Lorsqu'il est complétement exempt d'anhydride phosphoreux, il est inodore; parfaitement sec, il ne rougit pas immédiatement le papier de tournesol. Il est très-déliquescent et absorbe l'humidité atmosphérique pour produire de l'acide métaphosphorique. Il se dissout dans l'eau en produisant un sifflement et une grande élévation de température; mais il reste souvent des flocons d'anhydride qui échappent pendant plus d'une heure à la dissolution. Calciné avec du charbon, l'anhydride phosphorique se décompose, il se forme de l'oxyde de carbone et du phosphore. Il se décompose également lorsqu'on le calcine avec certains métaux. Chauffé avec certains sels, il déplace au rouge les anhydrides plus volatils que lui en produisant des orthophosphates, des pyrophosphates ou des métaphosphates, suivant la facilité avec laquelle l'anhydride est mis en liberté. L'anhydride phosphorique, en raison de sa grande affinité pour l'eau, est souvent employé pour déshydrater les composés ou pour leur enlever les éléments de l'eau si celle-ci ne s'y trouve pas toute formée.

323. **Acide métaphosphorique.** — SYMBOLE, HPO^3. — POIDS MOLÉCULAIRE, 80. — On peut obtenir cet acide :

α. En faisant agir l'eau froide sur l'anhydride phosphorique, comme on vient de le voir.

β. En chauffant l'acide pyrophosphorique ou orthophosphorique au rouge. On peut remplacer l'acide phosphorique ordinaire par un sel d'ammonium ; mais les dernières traces d'ammoniaque ne se dégagent qu'avec beaucoup de difficulté.

γ. On peut aussi préparer l'acide métaphosphorique en décomposant certains de ses sels. Ainsi, lorsqu'on fait passer un courant d'hydrogène sulfuré dans de l'eau légèrement chauffée et tenant du métaphosphate de plomb en suspension, il se forme du sulfure de plomb et de l'acide métaphosphorique :

$$Pb(PO^3)^2 + H^2S = 2HPO^3 + PbS$$

L'acide métaphosphorique est un corps solide, transparent et incolore, vitreux, incristallisable et déliquescent, qui se dissout lentement, mais en assez grande quantité, dans l'eau, en donnant une solution très-acide. Sa solution donne des précipités blancs, avec l'albumine et avec les solutions des sels d'argent et de baryum. La solution aqueuse d'acide métaphosphorique se transforme, lentement à froid, rapidement à l'ébullition, en acide orthophosphorique sans qu'il se produise d'abord de l'acide pyrophosphorique. L'acide métaphosphorique se volatilise

Digitized by Google

complétement au rouge blanc, mais, d'après H. Rose, sa composition varie pendant cette volatilisation, et les dernières portions sont formées en partie d'acide métaphosphorique, en partie d'anhydride phosphorique.

324. **Métaphosphates.** — Symbole, MPO^5.

α. Ces sels se produisent lorsqu'on sature l'acide libre par une base (*voy.* plus bas).

β. Le plus souvent on les prépare en calcinant un orthophosphate monométallique à base fixe, ou un orthophosphate bimétallique renfermant une base fixe et une base volatile, ou encore un pyrophosphate acide. On obtient facilement le métaphosphate de sodium en chauffant au rouge le sel microcosmique, ou phosphate bibasique de sodium et d'ammonium.

$$Na(AzH^4)HPO^4 = NaPO^5 + (AzH^4)HO.$$

γ. On prépare beaucoup de métaphosphates par double décomposition; c'est ainsi que l'on obtient les métaphosphates insolubles d'argent, de plomb et de baryum. Inversement, on peut préparer le métaphosphate d'ammonium en traitant le sel de plomb par le sulfure d'ammonium.

δ. Les métaphosphates prennent aussi naissance lorsqu'on calcine un mélange, en proportions convenables, d'un orthophosphate ou d'un pyrophosphate neutres et d'acide ou d'anhydride phosphorique.

Les métaphosphates alcalins sont des sels fusibles, généralement incristallisables. Les métaphosphates obtenus par précipitation ont le plus souvent une apparence gélatineuse. Le métaphosphate de plomb est soluble dans l'eau bouillante. Les métaphosphates sont facilement décomposés par les acides; l'acide acétique lui-même décompose le métaphosphate de sodium, comme le montre la coagulation de l'albumine par un mélange de métaphosphate de sodium et d'acide acétique, tandis qu'aucun de ces deux corps pris isolément n'opère cette précipitation. Il a déjà été question de la décomposition du métaphosphate de plomb par l'hydrogène sulfuré, comme mode de préparation de l'acide métaphosphorique.

Il est inutile de revenir sur les circonstances dans lesquelles les métaphosphates se transforment en pyrophosphates et en orthophosphates.

325. Les métaphosphates sont remarquables par les différences de propriétés qu'ils manifestent, suivant leur mode de préparation. Ces différences de propriétés, indiquées par M. Maddrell et par MM. Fleitmann

Digitized by Google

et Henneberg, paraissent tenir, d'après ces deux derniers chimistes, à des modifications polymériques.

α. On obtient, en général, le métaphosphate de sodium à l'état d'une masse vitreuse, soluble dans l'eau et donnant avec les sels solubles des métaux pesants et alcalino-terreux, des précipités de métaphosphates gélatineux.

β. Lorsqu'on laisse refroidir très-lentement une masse considérable de métaphosphate de sodium fondu, ce sel prend, en se solidifiant, une belle structure cristalline, et si l'on traite cette masse par un excès d'eau chaude, elle donne un liquide qui se sépare en deux couches dont la plus considérable renferme le sel cristallisé, et l'autre, le sel vitreux. La solution de la première de ces variétés donne avec les solutions des métaux pesants des précipités cristallins hydratés ; les métaphosphates d'argent et de plomb ainsi obtenus ont pour composition $5AgPO^5.H^2O$ et $Pb(PO^3)^2H^2O$.

γ. Lorsque l'on chauffe ensemble à 350°, de l'oxyde de cuivre et une solution d'acide phosphorique, en léger excès, il se produit une poudre cristalline insoluble. Si l'on traite cette poudre par les sulfures alcalins, on donne naissance aux métaphosphates alcalins correspondants. Ceux-ci constituent des sels solubles et cristallisables ; mais si on les chauffe à 250° ils éprouvent une modification particulière et deviennent insolubles. Ces métaphosphates (γ) ont une tendance spéciale à former des sels doubles cristallisables. Ainsi, lorsque l'on mélange des solutions concentrées de métaphosphate (γ) de sodium et de chlorure de potassium, ou de métaphosphate (γ) de potassium et de chlorure de sodium on obtient, par double décomposition, un sel double cristallisé qui renferme $NaPO^3.KPO^3.H^2O$. De même, si l'on ajoute de l'alcool à un mélange de solutions concentrées de métaphosphate (γ) d'ammonium et de chlorure de cuivre, il se sépare des aiguilles bleues dont la composition est exprimée par la formule $2AzH^4PO^3.Cu(PO^3)^2.4H^2O$.

δ. Lorsque l'on chauffe ensemble de l'oxyde de plomb et de l'acide phosphorique, on obtient une combinaison qui, traitée par le sulfure de sodium, fournit un métaphosphate de sodium doué de propriétés spéciales. Ainsi, il forme avec une petite quantité d'eau une masse glutineuse élastique et, avec un excès d'eau, une solution gommeuse. Il donne comme la variété précédente des sels doubles dans lesquels les bases sont en proportions équivalentes.

ε. Les métaphosphates appartenant à cette variété se distinguent par leur insolubilité dans l'eau. On peut les obtenir, comme on l'a vu, en chauffant à 250° les métaphosphates ordinaires. On peut aussi ajouter de l'acide phosphorique en excès à une solution d'un azotate ou d'un

Digitized by Google

sulfate, évaporer à sec et calciner le résidu à 316° ou au-dessus. Ces métaphosphates forment des poudres cristallines anhydres.

326. **Acide pyrophosphorique.** — Symbole, $H^4P^2O^7$. — Poids moléculaire, 178. — Cet acide se présente généralement à l'état d'une masse vitreuse molle, quelquefois à l'état d'une masse opaque demi-cristalline.

α. On le prépare en évaporant une solution d'acide orthophosphorique jusqu'à ce que la température s'élève à 213°; mais le produit renferme toujours encore de l'acide orthophosphorique.

β. On l'obtient communément en décomposant un pyrophosphate par un acide; on met par exemple du pyrophosphate de plomb en suspension dans l'eau et on le traite par l'hydrogène sulfuré ; il se forme, par double décomposition de l'acide pyrophosphorique et du sulfure de plomb.

$$Pb^2P^2O^7 + 2H^2S = H^4P^2O^7 + 2PbS.$$

Chauffé au rouge sombre, l'acide pyrophosphorique se transforme en acide métaphosphorique, et, traité par l'eau bouillante, il donne de l'acide orthophosphorique. A la température ordinaire, cette dernière transformation n'a lieu que lentement, de sorte que l'on peut conserver sa solution aqueuse pendant très-longtemps : six mois, d'après M. Graham. La solution d'acide pyrophosphorique présente une réaction très-acide ; elle ne coagule pas l'albumine et ne précipite pas le chlorure de baryum et l'azotate d'argent; après neutralisation, elle donne avec ces deux derniers réactifs des précipités blancs.

327. **Pyrophosphates.** — Symbole, $M^4P^2O^7$.

α. On peut préparer, ainsi qu'on l'a déjà vu, les pyrophosphates tétramétalliques par la calcination des orthophosphates dimétalliques, ou en chauffant une modification quelconque de l'acide phosphorique avec une quantité déterminée d'oxyde, d'hydrate ou de carbonate, ou encore en fondant un métaphosphate avec une quantité d'oxyde, d'hydrate ou de carbonate suffisante pour lui donner autant de base qu'il qu'il en contient déjà.

β. Les pyrophosphates s'obtiennent aussi par saturation de l'acide libre. Les sels acides s'obtiennent par la neutralisation de l'acide pyrophosphorique suivie de l'addition d'une nouvelle quantité d'acide égale au tiers, à la quantité primitive, ou au triple de cette quantité : on obtient ainsi trois classes de sels acides :

$$M^3HP^2O^7. \quad M^2H^2P^2O^7. \quad MH^3P^2O^7.$$

γ. On peut préparer beaucoup de pyrophosphates par double décom-

Digitized by Google

position. Les solutions des pyrophosphates, même très-étendues, donnent des précipités avec les sels de baryum, de calcium, de plomb et d'argent. Le pyrophosphate d'argent précipité forme une poudre crayeuse très-différente par son aspect du précipité blanc, légèrement gélatineux, de métaphosphate d'argent. Le pyrophosphate de plomb, précipité de l'acétate ou de l'azotate, sert, comme on l'a vu, à préparer l'acide pyrophosphorique libre, en le décomposant par l'hydrogène sulfuré. Les précipités que produit le pyrophosphate de sodium dans les solutions des sels de cuivre, de nickel, etc., sont des sels doubles renfermant 3 atomes du métal diatomique pour 2 atomes de sodium :

$$2Na^4P^2O^7 + 3CuCl^2 = Cu''^3Na^2(P^2O^7)^2 + 6NaCl.$$

Les seuls pyrophosphates tétramétalliques solubles dans l'eau sont les pyrophosphates alcalins; leurs solutions sont légèrement alcalines et ne peuvent être chauffées sans qu'il y ait transformation en orthophosphate. Il a déjà été question des circonstances dans lesquelles ces pyrophosphates se transforment en orthophosphates et en métaphosphates.

328. **Acide orthophosphorique (acide phosphorique ordinaire).** — Symbole, H^3PO^4. — Poids moléculaire, 98.

α On peut préparer cet acide en traitant l'anhydride phosphorique, ou les acides pyro- et métaphosphorique par l'eau bouillante, comme on l'a déjà vu.

β. Il se forme également par la combustion de l'hydrogène phosphoré dans l'air ou dans l'oxygène, ainsi que par l'oxydation spontanée ou artificielle des acides hypophosphoreux et phosphoreux.

γ. L'action de l'eau sur l'oxychlorure de phosphore donne également naissance à de l'acide orthophosphorique.

$$Cl^3PO + 3H^2O = H^3PO^4 + 3HCl.$$

Lorsqu'on traite le pentachlorure de phosphore par une petite quantité d'eau, il se forme d'abord de l'oxychlorure de phosphore ou chloraldéhyde phosphorique qui, sous l'influence d'un excès d'eau, se décompose alors suivant l'équation précédente :

$$PCl^5 + H^2O = Cl^3PO + 2HCl.$$
$$PCl^5 + 4H^2O = H^3PO^4 + 5HCl.$$

Si l'on fait arriver du chlore en excès sur du phosphore fondu sous l'eau, il se forme du pentachlorure de phosphore qui se décompose immédiatement pour donner de l'acide phosphorique. On débarrasse

Digitized by Google

celui-ci, par une ébullition prolongée, de l'acide chlorhydrique qu'il renferme.

On prépare souvent l'acide phosphorique en oxydant le phosphore par l'acide azotique : on chauffe, dans une cornue, 1 partie de phosphore avec 15 parties environ d'acide azotique étendu, d'une densité égale à 1,2, jusqu'à dissolution complète. On cohobe plusieurs fois le produit distillé, qui renferme un peu d'acide phosphoreux entraîné, et on soumet le tout à l'évaporation. Lorsqu'on a atteint un certain degré de concentration, il se produit subitement une vive effervescence provenant de la transformation de l'acide phosphoreux en acide phosphorique aux dépens de l'acide azotique en excès; on ajoute alors peu à peu de petites quantités d'acide azotique, jusqu'à ce que cette effervescence cesse de se produire, puis on continue la concentration pour chasser tout l'acide azotique. Si, comme cela arrive fréquemment, on a poussé la concentration jusqu'à produire de l'acide pyrophosphorique ou même de l'acide métaphosphorique, on fait bouillir pendant quelques instants le résidu avec de l'eau, de manière à transformer ces acides en acide orthophosphorique.

ε. On peut aussi préparer l'acide phosphorique en décomposant les orthophosphates par un autre acide, par exemple l'orthophosphate de plomb, en suspension dans l'eau par l'acide sulfhydrique :

$$Pb^3(PO^4)^2 + 3H^2S = 3H^3PO^4 + 3PbS.$$

Pour préparer ce phosphate de plomb, on ajoute, d'après Berzelius, de l'acétate de plomb à des cendres d'os, ou orthophosphate de calcium impur dissous dans une quantité aussi petite que possible d'acide azotique. On lave le précipité à l'eau bouillante, on le calcine et on le traite par l'hydrogène sulfuré ou par l'acide sulfurique :

$$Pb^3(PO^4)^2 + 3H^2SO^5 = 2H^3PO^4 + 3PbSO^4.$$

On évapore à sec la solution d'acide phosphorique, on calcine le résidu pour chasser l'excès d'acide sulfurique, on le redissout dans l'eau bouillante et l'on traite la solution par l'hydrogène sulfuré pour se débarrasser des dernières traces de plomb.

D'après MM. Liebig et Gregory, on peut préparer l'acide orthophosphorique en traitant les cendres d'os par un excès d'acide sulfurique; on traite le produit de la réaction par l'eau, et l'on filtre pour séparer le gypse insoluble :

$$Ca^3(PO^4)^2 + 3H^2SO^4 + 6H^2O = 2H^3PO^4 + 3(CaSO^4.2H^2O).$$

On concentre sous un petit volume la liqueur acide ainsi obtenue, on

Digitized by Google

y ajoute une nouvelle quantité d'acide sulfurique qui occasionne une nouvelle séparation de gypse qu'on enlève par filtration, après avoir étendu d'eau; on répète cette série d'opérations deux ou trois fois jusqu'à ce que la chaux soit complétement éliminée. On évapore alors à consistance sirupeuse, on calcine de manière à chasser l'acide sulfurique, on reprend par une petite quantité d'eau bouillante, puis on évapore de nouveau et on maintient pendant une demi-heure le résidu à 315°; dans cette dernière opération, il se sépare une poudre blanche; on reprend la masse refroidie par de l'eau froide et l'on filtre; le dépôt est un métaphosphate double de magnésium et de sodium $3Mg(PO^3)^2.2NaPO^3$. On fait enfin bouillir la liqueur filtrée qui constitue une solution d'acide orthophosphorique ne renfermant d'autre impureté que des traces de sodium.

329. On peut obtenir l'acide orthophosphorique sous forme de prismes durs et transparents lorsqu'on évapore sa solution à consistance sirupeuse et qu'on l'abandonne ensuite pendant quelque temps au-dessus d'acide sulfurique. Sa solution peut être chauffée à 160° sans que ses caractères se modifient. A 213°, l'acide orthophosphorique se transforme presque entièrement en acide pyrophosphorique; à une température plus élevée, il commence à se former de l'acide métaphosphorique, et si l'on chauffe au rouge, le résidu est entièrement formé par ce dernier acide. La solution d'acide orthophosphorique a une forte réaction acide; il décompose à l'ébullition la plupart des sels à acide volatil. Sa solution ne coagule pas l'albumine et ne précipite pas le chlorure de baryum, l'azotate d'argent et le chlorure ferrique; neutralisé complétement ou en partie, il donne avec le chlorure de baryum un précipité blanc; avec l'azotate d'argent un précipité jaune, et avec le chlorure ferrique un précipité jaune brun. L'acide orthophosphorique et ses sels solubles donnent avec une solution de sulfate de magnésium additionnée d'ammoniaque et de chlorure d'ammonium un précipité cristallin insoluble qui a pour composition $Mg''(AzH^4)PO^4.6H^2O$; cette réaction est utilisée pour la recherche de l'acide phosphorique. L'acide arsénique et les arséniates produisent un sel double analogue $Mg''(AzH^4)AsO^4.6H^2O$. Ces deux acides et leurs sels possèdent seuls la propriété de précipiter la magnésie de ses solutions ammoniacales. Lorsqu'on calcine le phosphate ammoniaco-magnésien, il se transforme en pyrophosphate de magnésium :

$$2Mg(AzH^4)PO^4 = Mg^2P^2O^7 + 2AzH^3 + H^2O.$$

On détermine généralement la quantité d'acide phosphorique contenue dans une substance en pesant ce résidu.

Digitized by Google

330. **Orthophosphates.**— Symbole : sels monométalliques ou diacides, MH^2PO^4 ; sels dimétalliques ou monacides, M^2HPO^4 ; sels neutres ou trimétalliques, M^3PO^4. — Les orthophosphates forment une classe très-nombreuse et très-importante de sels. Les formules des principaux d'entre eux se trouvent consignées dans le tableau suivant qui renferme également les formules de quelques phosphates basiques :

KH^2PO^4
K^3PO^4
$NaH^2PO^4 . H^2O$
$Na^2HPO^4 . 7H^2O$
$Na^2HPO^4 . 12H^2O$
$Na^3PO^4 . 12H^2O$
$KNaHPO^4 . H^2O$
$(AzH^4)H^2PO^4$
$(AzH^4)^2HPO^4$
$Na(AzH^4)HPO^4 . 4H^2O$. Sel microcosmique.
$Ba''H^4(PO^4)^2$
$Ba''^3(PO^4)^2$
$Ca''H^4(PO^4)^2$
$Ca''H(PO^4) . 2H^2O$. Sel de Bœdecker.
$Ca''^3(PO^4)^2$
$Mg''HPO^4 . 7H^2O$
$Mg''(AzH^4)PO^4 . H^2O$
$Mg''(AzH^4)PO^4 . 6H^2O$
$Zn''HPO^4 . H^2O$
$Zn''^3(PO^4)^2 . 2H^2O$
$Zn''(AzH^4)PO^4 . H^2O$
$Mn''H^4(PO^4)^2 . 2H^2O$
$Mn''HPO^4 . 3H^2O$
$Mn(AzH^4)PO^4 . H^2O$
$Fe''HPO^4$
$Fe''^3(PO^4)^2 . 2H^2O$. Vivianite.
$Fe''(AzH^4)PO^4 . H^2O$

$(FeMnLi^2)^3(PO^4)^2$ Triphylline.
$(Mn^3Fe^3Ffe)(PO^4)^2 . xH^2O$ Hureaulite.
$(MnFe)^3(PO^4)^2 . MnFeO^2$ Triplite.
$Ffe^{VI}(PO^4)^2 . 4H^2O$
$Ffe^{VI}(PO^4)^2 . Ffe^{VI}H^6O^6$ Gruneisenstein.
$Ffe^{VI}(PO^4)^2 . Ffe^{VI}H^6O^6 . 18H^2O$ Delvauxite.
$Cu^3(PO^4)^2 . 3CuH^2O^2$. Phosphocalcite.
$(CuHPO^4)^2 . 3H^2O$. Trombolite.
$(CuHPO^4)^2\ CuH^2O^2 . H^2O$ Libéthénite.
Hg'^2HPO^4
$Hg''HPO^4$
$Pb''HPO^4$ Sel de Bœdecker.
$Pb^3(PO^4)^2$ Pyromorphite?
Ag^3PO^4
$Bi'''PO^4$
$All^{VI}(PO^4)^2$
$All^{VI}(PO^4)^2 . All^{VI}H^6O^6 . 2H^2O$ Turquoise.
$All^{VI}(PO^4)^2 . All^{VI}H^6O^6 . 12H^2O$ Wawellite?
$(UO)'H^2PO^4$
$(UO)^2HPO^4$
$(UO)^2(AzH^4)PO^4$

Les phosphates alcalins normaux sont les seuls phosphates trimétalliques solubles dans l'eau ; leurs solutions ont une réaction fortement alcaline et sont décomposées même par l'acide carbonique qui donne lieu à un mélange de carbonate alcalin et de phosphate dimétallique :

$$Na^3PO^4 + H^2CO^3 = Na^2HPO^4 + NaHCO^3.$$

Parmi les phosphates dimétalliques, ceux des métaux alcalins sont également les seuls solubles ; on les désigne souvent sous le nom de phosphates neutres ; néanmoins, leurs solutions possèdent aussi une

Digitized by Google

réaction faiblement alcaline. Les autres phosphates dimétalliques sont instables et à peu près insolubles dans l'eau ; ils ont une tendance marquée à se dédoubler en phosphate trimétallique insoluble et en phosphate monométallique soluble.

Les phosphates monométalliques ou diacides sont tous solubles dans l'eau et leurs solutions sont très-acides. La plupart des phosphates trimétalliques se dissolvent plus ou moins abondamment dans l'acide phosphorique aqueux et dans les acides azotique et chlorhydrique, en se transformant, selon toute probabilité, en sel diacide. A quelques exceptions près, tous les phosphates trimétalliques des métaux pesants sont des combinaisons mal définies.

Dans les circonstances ordinaires, les métaux pesants, par exemple le plomb et l'argent, ne forment qu'une seule classe de phosphates, les phosphates trimétalliques, et cette particularité est la cause d'une réaction très-remarquable entre les phosphates dimétalliques et les sels d'argent, réaction qui, avant les recherches de M. Graham, paraissait tout à fait anormale. Wenzel découvrit en 1773 que lorsque deux sels neutres se décomposent, les produits de la réaction sont également neutres, et ceci fut admis comme une loi générale. Ainsi, le sulfate de sodium et l'azotate d'argent produisent la réaction :

$$Na^2SO^4 + 2AgAzO^3 = Ag^2SO^4 + 2NaAzO^3.$$

Dans cette réaction, les sels mis en présence et ceux qui prennent naissance sont tous neutres, c'est-à-dire que le sodium qui quitte le sulfate de sodium est exactement suffisant pour saturer le résidu AzO^3 qu'a abandonné l'argent, et que celui-ci sature exactement le résidu SO^4 primitivement uni au sodium. Cette loi empirique est l'une des bases principales sur lesquelles fut établie plus tard la doctrine des combinaisons en proportions définies. Mais les seuls phosphates solubles que l'on connût autrefois, le phosphate disodique et le phosphate sodicoammonique, Na^2HPO^4 et $Na(AzH^4)HPO^4$ formaient une exception saillante à cette loi. Lorsqu'on ajoute une solution de ces phosphates, solution qui est neutre ou plutôt légèrement alcaline, à une solution parfaitement neutre d'azotate d'argent, il se forme un précipité jaune de phosphate d'argent et la solution qui surnage ce précipité devient fortement acide, ce qui, autrefois était tout à fait inexplicable. A cette époque on ne connaissait pas les acides et les sels polybasiques. Mais sitôt qu'il fut établi que l'acide phosphorique est tribasique et susceptible de former trois classes de sels, on reconnut que cette irrégularité devait nécessairement être due à la constitution des phosphates dimé-

Digitized by Google

talliques, et qu'elle se remarque également avec les phosphates monométalliques, mais non avec les phosphates trimétalliques :

$$NaH^2PO^4 + 3AgAzO^3 = Ag^3PO^4 + NaAzO^3 + 2HAzO^3.$$
$$Na^2HPO^4 + 3AgAzO^3 = Ag^3PO^4 + 2NaAzO^3 + HAzO^3.$$
$$Na^3PO^4 + 3AgAzO^3 = Ag^3PO^4 + 3NaAzO^3.$$

Tous les orthophosphates donnent avec les sels d'argent un précipité jaune de phosphate triargentique Ag^3PO^4, soluble dans l'ammoniaque, l'acide azotique et l'acide acétique; avec les sels de plomb, ils donnent un précipité blanc de phosphate triplombique $Pb^3(PO^4)^2$, facilement fusible au chalumeau et se prenant par le refroidissement en une masse demi-cristalline; il est soluble dans l'acide azotique, mais insoluble dans l'acide acétique. Les sels ferriques donnent avec les orthophosphates un précipité jaune brun de phosphate ferrique $Ffe^{vi}(PO^4)^2.4H^2O$ insoluble dans l'acide acétique, soluble dans les acides minéraux. La composition de ce précipité est sujette à des variations considérables, si on ne le produit pas dans des circonstances déterminées. Les orthophosphates donnent dans la solution d'azotate de bismuth un précipité blanc de phosphate de bismuth $Bi'''PO^4$ insoluble dans l'acide azotique étendu; avec les solutions ammoniacales des sels de magnésie, ils donnent un précipité cristallin blanc de phosphate ammoniaco-magnésien $Mg''(AzH^4)PO^4.6H^2O$ dont il a déjà été question. Lorsqu'on ajoute du molybdate d'ammonium à une solution d'un phosphate, acidulée d'acide azotique, il se précipite une combinaison cristalline jaune, caractéristique, d'acide molybdique et d'acide phosphorique avec l'ammoniaque (§ 221).

Les orthophosphates trimétalliques des métaux fixes résistent presque tous à l'action d'une température élevée; mais les phosphates mono- et bimétalliques donnent, comme on l'a vu, des métaphosphates et des pyrophosphates. Les phosphates alcalins trimétalliques ne sont pas décomposés au rouge par le charbon, mais celui-ci réduit les phosphates mono- et trimétalliques, en produisant du phosphore et du phosphate trimétallique irréductible. Les différents phosphates de magnésium sont réduits par le charbon, au rouge, en laissant un résidu de magnésie. Les phosphates calcinés avec du potassium ou du sodium sont réduits en produisant un phosphure alcalin qui, humecté d'eau, dégage de l'hydrogène phosphoré.

331. α. On rencontre un grand nombre de phosphates dans la nature, mais ils sont rarement purs; aussi les formules qu'ont assignées les différents chimistes et minéralogistes aux phosphates naturels, surtout

Digitized by Google

aux plus complexes, présentent-elles de nombreuses divergences. Un certain nombre d'entre eux renferment du fluor et du chlore.

Les *apatites*, par exemple, sont généralement représentées par la formule $3Ca^3(PO^4)^2.CaFl^2$ et la *wagnérite* par $Mg^3(PO^4)^2MgFl^2$. Le fluor contenu dans ces combinaisons est fréquemment remplacé en tout ou en partie par du chlore. La constitution des apatites s'exprime d'une manière relativement simple, en les considérant comme des fluorhydrines ou des chlorhydrines mixtes, ainsi que l'a fait M. Wurtz (*voy.* § 102). Quelques chimistes cependant envisagent le chlore ou le fluor contenu dans les apatites comme accidentels et comme y existant en quantités variables, si bien que certaines variétés cristallisées ne contiennent que des traces de corps halogènes. Il faut remarquer cependant que l'on a pu obtenir artificiellement certains chlorophosphates et fluophosphates, par exemple l'apatite de sodium $3Na^3PO^4.NaFl.12H^2O$ ou $\left.\begin{matrix}3PO\\Na^{10}\\Fl\end{matrix}\right\}O^9.12H^2O$, ainsi que l'apatite ordinaire et les pyromorphites que M. Debray a obtenues en traitant le phosphate de calcium $Ca''HPO^4$ et le phosphate de plomb $Pb''HPO^4$ par de l'eau et par les chlorures correspondants, à 250° sous pression. On ne peut donc pas admettre que le fluor ou le chlore entrent comme principe accidentel dans la constitution de ces minéraux. La *pyromorphite* est également un fluophosphate naturel, dans lequel le fluor peut être remplacé en tout ou en partie par du chlore; elle renferme $3Pb^3(PO^4)^2.PbFl^2$ ou $\left.\begin{matrix}3PO\\Pb^5\\Fl\end{matrix}\right\}O^9$. Elle correspond par sa forme et par sa constitution à l'apatite; comme elle, on la rencontre parfois exempte de fluor et de chlore : $Pb^3(PO^4)^2$. On connaît encore en minéralogie une *apatite* à base de fer et de manganèse $3Fe^2Mn(PO^4)^2.FeFl^2$ ou $\left.\begin{matrix}3PO\\(FeMn)^5\\Fl\end{matrix}\right\}O^9$ qui se présente en prismes hexagones mal formés, ressemblant à ceux d'apatite et de pyromorphite. La *wawellite* est un phosphate d'aluminium basique et hydraté qui renferme aussi fréquemment du fluorure d'aluminium. L'*amblygonite* est un minéral complexe, dont la formule est encore très-douteuse et qui renferme du phosphate d'aluminium basique et du phosphate de lithium.

β. On prépare le plus souvent les phosphates alcalins en traitant l'acide phosphorique ou le phosphate acide de calcium par les hydrates ou carbonates alcalins. Le phosphate de soude rhomboïdal $Na^2HPO^4.12H^2O$ ou phosphate neutre du commerce s'obtient en décomposant à chaud

Digitized by Google

une solution de phosphate acide de calcium (obtenu par l'action de l'acide sulfurique sur les cendres d'os) par du carbonate de sodium :

$$Ca''H^2(PO^4)^2 + 2Na^2CO^3 = 2Na^2HPO^4 + Ca''CO^3 + CO^2 + H^2O$$

Après l'ébullition, on filtre pour séparer le carbonate de calcium insoluble et l'on évapore la liqueur filtrée à cristallisation. On purifie le sel par plusieurs cristallisations. On prépare les phosphates monosodique et trisodique en traitant le sel précédent soit par de l'acide phosphorique soit par de la soude caustique. Le phosphate d'ammoniaque se prépare comme le sel de sodium correspondant, en employant du carbonate d'ammonium au lieu de carbonate de sodium. Les autres phosphates d'ammonium s'obtiennent en traitant le sel précédent par de l'acide phosphorique ou par de l'ammoniaque. Le sel microcosmique $Na(AzH^4)HPO^4.4H^2O$ se prépare en faisant bouillir une solution de phosphate ordinaire de sodium avec du sel ammoniac : il reste du chlorure de sodium en dissolution et le sel double s'en sépare à l'état de cristaux :

$$Na^2HPO^4 + AzH^4Cl = Na(AzH^4)HPO^4 + NaCl.$$

On prépare les phosphates insolubles en précipitant les solutions métalliques par les phosphates alcalins ou en traitant les hydrates ou carbonates correspondants par de l'acide phosphorique.

[Lorsqu'on fait agir, à la température ordinaire, de l'acide phosphorique sur les carbonates, on obtient le plus souvent des phosphates dimétalliques cristallisables ayant pour formule générale $R'^2HPO^4 + Aq$; par exemple $Ca''HPO^4 + 2H^2O$. A une température plus élevée ces combinaisons se décomposent : ainsi, le sel calcique précédent se transforme à 100° en sel anhydre $CaHPO^4$. Le phosphate de manganèse $Mn''HPO^4.3H^2O$ formé à 70° se décompose par l'ébullition avec l'eau en produisant du phosphate trimétallique $Mn^3(PO^4)^2$ qui se dépose et un sel acide $Mn''H^4(PO^4)^2$ qui reste dissous. Lorsqu'on traite par l'eau, sous pression à une température élevée, le phosphate cuivrique $Cu''^3(PO^4)^2.3H^2O$, il se transforme en un sel basique qui a la même composition que le minéral connu sous le nom de *libéthénite*, c'est-à-dire $Cu''HPO^4.Cu''O$.— Le minéral appelé *chalcolite* $Cu''(UO)^4(PO^4)^2.8H^2O$ peut être reproduit artificiellement par le mélange des solutions de phosphate de cuivre et d'azotate d'urane.

L'action des phosphates alcalins sur les sels des métaux pesants présente des particularités remarquables. Lorsqu'on ajoute un excès de phosphate de sodium à du chlorure ferreux, on produit un précipité

Digitized by Google

blanc qui, maintenu pendant une ou deux semaines à 50-60°, se transforme totalement en petits cristaux incolores bleuissant rapidement à l'air et parfaitement semblables par leur aspect et par leur composition au minéral nommé *vivianite* $Fe''^{3}(PO^{4})^{2}.4H^{2}O$. Le précipité obtenu avec les sels de nickel à la température ordinaire se transforme au bout de quelques jours en un sel double cristallin $Ni''NaPO^{4}.7H^{2}O$.

On observe des faits analogues lorsque l'on traite les sels métalliques en excès par du phosphate d'ammonium. Ainsi, avec les sels de manganèse, à la température ordinaire, il se produit un sel cristallisé en rhomboèdres $Mn''HPO^{4}.6H^{2}O$; à 100°, ce sel se transforme en cristaux prismatiques constituant du phosphate tribasique $Mn^{3}(PO^{4})^{2}.3H^{2}O$, c'est-à-dire l'*hureaulite*.

Si, au contraire, on mélange les sels métalliques avec un excès de phosphate d'ammonium, on obtient des sels trimétalliques ammoniacaux correspondant au phosphate ammoniaco-magnésien. Les combinaisons de cobalt et de nickel présentent la même constitution que le sel magnésien, c'est-à-dire Co''(ouNi'')$(AzH^{4})PO^{4}.6H^{2}O$. Les combinaisons de zinc, de manganèse et de ferrosum ne renferment que 2 molécules d'eau de cristallisation. Les sels à 6 molécules d'eau en perdent 4 à 80°, et le sel de zinc devient anhydre à cette température. Celles de ces combinaisons qui renferment 6 molécules d'eau se distinguent de celles qui n'en contiennent que 2 en ce que, par l'ébullition avec l'eau, elles se transforment en phosphates trimétalliques, par exemple celui de cobalt, en $Co''^{3}(PO^{4})^{2} + (AzH^{4})^{3}PO^{4}$, tandis que les autres ne se modifient pas.

Lorsqu'on laisse pendant longtemps ces sels doubles ammoniacaux en contact avec du phosphate d'ammonium, ils se transforment en d'autres sels; le sel cobaltique, par exemple, produit de beaux cristaux roses $Co''(AzH^{4})^{2}H^{2}(PO^{4})^{2}$. — Si les solutions des sels alcalins que l'on emploie sont très-acides, le précipité ne se produit pas immédiatement, mais la combinaison ne s'en sépare que peu à peu à l'état cristallisé ; c'est ainsi que l'on obtient un sel de zinc qui a pour formule $Zn''HPO^{4}.(AzH^{4})H^{2}PO^{4}.H^{2}O$.

Tous ces faits, qui ont été établis par les recherches récentes de M. Debray, concernent également les arséniates, sauf quelques légères modifications. Voici comment M. Deville explique la transformation remarquable qu'éprouvent les précipités amorphes en composés cristallins. Les combinaisons, se formant brusquement, se déposent à l'état amorphe ; mais, comme elles ne sont pas absolument insolubles, elles se dissolvent lorsque la température s'élève, et, par un refroidissement lent

Digitized by Google

de la solution, elles ne s'en séparent que lentement et peuvent en conséquence affecter la forme cristalline. Mais les corps se dissolvent d'autant plus rapidement qu'ils présentent une plus grande surface à l'action du dissolvant ; il s'en suit que des poudres amorphes ou des cristaux très-petits se dissolvent plus rapidement que des cristaux plus volumineux et que par des échauffements et des refroidissements successifs, ces derniers augmenteront de volume aux dépens des plus petits ou de la poudre amorphe. Il est donc nécessaire pour amener à l'état cristallin des précipités amorphes de soumettre ceux-ci à l'action d'un dissolvant, sous l'influence de variations répétées de température.]

332. **Sulfures de phosphore.** — On ne connaît ces corps que d'une façon incomplète. Il paraît exister trois sulfures de phosphore ayant pour composition P^2S, P^2S^3 et P^2S^5. On a également décrit un sous-sulfure P^4S et un hypersulfure P^2S^{12}.

On prépare le protosulfure de phosphore P^2S en dissolvant 1 partie de soufre dans 2 parties de phosphore fondu sous l'eau, et traitant le produit de la réaction par de l'ammoniaque. Il constitue un liquide oléagineux, jaune et transparent, qu'on peut distiller sans décomposition dans une atmosphère exempte d'oxygène, et qui, un peu au-dessous de 0°, se concrète en une masse jaune de cristaux enchevêtrés. Ce sulfure est à peine attaqué par l'eau froide ; l'eau bouillante le décompose rapidement ; il se dissout dans les sulfures et sulfhydrates basiques pour former des *sulfhypophosphites* qui, comme les hypophosphites sont monobasiques.

On peut préparer les deux autres sulfures de phosphore en chauffant le protosulfure avec une quantité proportionnelle de soufre. Sérullas a obtenu le trisulfure en décomposant le trichlorure de phosphore par l'hydrogène sulfuré. M. Kekulé a fait voir que le trisulfure et le pentasulfure de phosphore se produisent aisément lorsqu'on chauffe, dans une atmosphère d'anhydride carbonique, du soufre et du phosphore amorphe en quantités proportionnelles ; la réaction est très-vive, mais elle ne donne pas lieu à des explosions comme lorsque l'on emploie le phosphore ordinaire.

Le trisulfure de phosphore est un composé solide jaune, facilement fusible et qui, par le refroidissement, reste assez longtemps mou et transparent. Distillé dans une atmosphère privée d'oxygène, il donne un sublimé cristallin d'un jaune citron. Il se décompose sous l'influence de l'humidité et, encore plus facilement, au contact des alcalis. Il s'unit aux sulfures et sulfhydrates basiques pour former des combinaisons définies, bimétalliques, les sulfophosphites, correspondants aux phosphites.

Digitized by Google

Le pentasulfure de phosphore est un composé jaune, fusible, qui se distingue facilement du trisulfure en ce qu'il cristallise facilement après avoir été fondu. Chauffé à l'abri de l'oxygène, il distille sans décomposition; lorsqu'on le volatilise lentement, il donne un sublimé formé de cristaux isolés colorés en jaune très-pâle. L'eau et les solutions alcalines le décomposent. Il donne naissance à des sulfophosphates dimétalliques lorsqu'on le traite par les sulfures ou les sulfhydrates alcalins. Les formules des sulfosels de phosphore sont encore assez mal établies, mais ces formules correspondent très-probablement à celles des oxysels, comme il suit :

Hypophosphites. .	NaH^2PO^2	NaH^2PS^2	Sulfhypophosphites.
Phosphites. . . .	Na^2HPO^3	Na^2HPS^3	Sulfophosphites.
Phosphates. . . .	Na^2HPO^4	Na^2HPS^4	Sulfophosphates.
	Na^3PO^4	Na^3PO^3S	Sulfoxyphosphates.

332. *a.* **Sulfoxyphosphates.** — Symbole, M^3PO^3S. —Le sulfoxyphosphate de sodium a été obtenu, comme on l'a vu plus haut (§ 308), par M. Wurtz en décomposant le sulfochlorure de phosphore par la soude caustique. Ce sel cristallise en tables hexagonales brillantes, renfermant 12 molécules d'eau de cristallisation; il est, par conséquent, hétéromorphe avec l'oxyphosphate normal correspondant $Na^3PO^4.12H^2O$. Sa solution, qui est très-alcaline, est rapidement décomposée par le chlore, le brome et l'iode, en produisant du phosphate ordinaire de sodium et du soufre libre. L'acide sulfoxyphosphorique est mis en liberté par l'action de la plupart des acides sur le sel de sodium, mais il se décompose complétement par l'ébullition. Les sulfoxyphosphates de calcium, de strontium et de baryum forment des précipités blancs; les sulfoxyphosphates des métaux pesants se décomposent spontanément ou sous l'influence de la chaleur, en produisant le sulfure métallique correspondant. L'acide sulfoxyphosphorique H^3PO^3S est à l'acide phosphorique H^3PO^4 ce que l'acide thiosulfurique (hyposulfureux) H^2SO^3S est à l'acide sulfurique H^2SO^4.

En faisant agir l'alcool sur le persulfure de phosphore, M. Carius a obtenu les éthers des acides sulfoxyphosphoriques H^3PO^3S et $H^3PO^2S^2$; et, par l'action du sulfhydrate d'éthyle (mercaptan) sur le persulfure de phosphore, l'éther de l'acide sulfophosphorique H^3PS^4.

Combinaisons du phosphore avec l'azote

333. On a déjà donné la description des différents sels ammoniacaux des acides du phosphore. Il nous reste à considérer dans ce chapitre plu-

Digitized by Google

sieurs combinaisons plus ou moins bien définies, qui se rapportent au radical triatomique phosphoryle $(PO)'''$. On connaît également des combinaisons azotées se rapportant au radical triatomique de l'acide phosphoreux P''', mais elles sont moins bien étudiées. Les formules ci-dessous mettent en évidence les relations qui existent entre les chlorures, les hydrates et les acides de ces radicaux. On peut faire dériver ces corps de 3 molécules d'acide chlorhydrique, d'eau et d'ammoniaque dans lesquelles 3 atomes d'hydrogène sont remplacés par 1 molécule du radical triatomique :

Chlorures.	Hydrates.	Amides.
$P'''Cl^3$	$P'''H^3O^3$	$P'''H^6Az^3$
$(PO)'''Cl^3$	$(PO)'''H^3O^3$	$(PO)'''H^6Az^3$.

Lorsqu'on chauffe la *phosphotriamide* $Az^3H^6(PO)'''$, elle commence par perdre 1 molécule d'ammoniaque, en se transformant en *phosphodiamide* $Az^2H^3(PO)'''$; puis une seconde molécule d'ammoniaque, pour donner la *phosphomonamide* $Az(PO)'''$. La *phosphorosotriamide* Az^3H^6P''' paraît se comporter de même. La phosphomonamide peut exister en combinaison avec 1 molécule d'eau, à l'état d'acide phosphamique AzH^2PO^2, qui forme avec l'ammoniaque et avec d'autres bases des sels définis. Le *phospham* Az^2HP peut être considéré comme l'anhydride de la phosphodiamide ou du phosphamate d'ammonium $AzH(AzH^4)PO^2$. On peut envisager les combinaisons azotées du phosphore, à l'exception du chlorazoture $AzPCl^2$ et de la chlorophosphamide $Az^2H^4PCl^3$, comme des phosphates d'ammonium moins de l'eau, et les rapporter aux types ammoniaque et hydrate d'ammonium (§ 222) :

Az^3H^6P'''	phosphorosamide
$Az(PO)'''$	phosphomonamide
$Az(PO)'''H^2O$	acide phosphamique
$Az^2H^3(PO)'''$	phosphodiamide
Az^2HP	phospham
$Az^3H^6(PO)'''$	phosphotriamide.

334. **Phosphorosamide.** — Le trichlorure de phosphore absorbe 3 molécules d'ammoniaque et se transforme en une masse blanche formée de sel ammoniac et de phosphorosotriamide :

$$Cl^3P + 6AzH^3 = 3AzH^4Cl + Az^3H^6P'''.$$

Lorsque l'on chauffe cette masse blanche à l'abri de l'air, il s'en dégage des vapeurs d'ammoniaque et de sel ammoniac, et elle abandonne

Digitized by Google

un résidu amorphe blanc jaunâtre ; selon toute probabilité, celui-ci renferme un mélange de phosphorosodiamide Az^2H^3P''' et de phosphorosomonamide AzP'''.

335. **Chlorazoture de phosphore.** — Symbole, $AzPCl^2$. — Poids moléculaire, 116. — Cette combinaison peut être envisagée comme du pentachlorure de phosphore Cl^5P ou Cl^3PCl^2 dans lequel 3 atomes monoéquivalents de chlore se trouvent remplacés par 1 atome triéquivalent d'azote. Il se forme par l'action de l'ammoniaque sur le pentachlorure de phosphore :

$$Cl^5P + 4H^3Az = AzPCl^2 + 3AzH^4Cl.$$

On traite le produit de la réaction par de l'éther qui dissout le chlorazoture de phosphore et qui l'abandonne par l'évaporation en prismes rhomboïdaux. Ce composé fond à 110° et bout à 240°. Il distille facilement avec la vapeur d'eau. Cette propriété permet de le purifier par sublimation. Il se dissout facilement dans l'eau, l'éther, l'alcool et les hydrocarbures. Les alcalis caustiques le décomposent en le transformant en acide phosphamique :

$$AzPCl^2 + 2HKO = AzH^2PO^2 + 2KCl.$$

336. **Phosphomonamide.** — Symbole, AzPO. — Poids moléculaire, 61. — Cette combinaison est à l'oxychlorure de phosphore ce que la précédente est au perchlorure de phosphore :

Cl^3PCl^2 pentachlorure	Cl^3PO oxychlorure
$AzPCl^2$ chlorazoture	$AzPO$ phosphomonamide.

On peut la considérer comme du phosphate monoammonique moins les éléments de 3 molécules d'eau :

$$(AzH^4)H^2PO^4 - 3H^2O = AzPO ;$$

ou comme de l'ammoniaque dans laquelle les 3 atomes d'hydrogène sont remplacés par le radical triatomique phosphoryle $Az(PO)'''$. On l'obtient par l'action de la chaleur sur la phosphodiamide et sur la phosphotriamide

$$Az^2H^3(PO)''' - AzH^3 = Az(PO)'''$$
$$A^3H^6(PO)''' - 2AzH^3 = Az(PO)'''$$

C'est une masse blanche, amorphe, très-stable, qui sous l'influence de

Digitized by Google

la potasse caustique donne de l'ammoniaque et du phosphate de potassium.

337. **Acide phosphamique.** — SYMBOLE, AzH^2PO^2. — POIDS MOLÉCULAIRE, 79. — Cette combinaison renferme les éléments de 1 molécule de phosphomonamide unis aux éléments de 1 molécule d'eau; on peut donc l'envisager comme du phosphate monoammonique moins 2 molécules d'eau :

$$H^3PO^4 + AzH^3 - 2H^2O = AzH^2PO^2$$

On peut encore considérer cet acide comme un hydrate d'ammonium dans lequel 3 atomes d'hydrogène sont remplacés par du phosphoryle $Az(PO)'''\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O$. Nous avons déjà vu comment l'acide phosphamique dérive du chlorazoture de phosphore. Généralement on le prépare en faisant agir le gaz ammoniac sec sur l'anhydride phosphorique :

$$P^2O^5 + 2AzH^3 - H^2O = 2AzH^2PO^2.$$

Cette action est accompagnée d'un grand dégagement de chaleur. On obtient ainsi une masse fondue formée d'acide phosphamique et de phosphamate d'ammonium, accompagnés d'un peu de phosphore rouge; on traite cette masse par l'eau froide, on filtre et on sature par l'ammoniaque, de manière à produire du phosphamate d'ammonium $Az(PO)'''\left.\begin{matrix}H\\AzH^4\end{matrix}\right\}O$. La solution de ce sel précipite les solutions métalliques, en produisant ainsi le phosphamate de baryum ou de calcium; en traitant ce sel par de l'acide sulfurique, on met l'acide phosphamique en liberté. Cet acide forme une masse amorphe, demi-fluide, soluble dans l'eau et dans l'alcool. L'acide phosphamique humide fixe 2 molécules d'eau lorsqu'on le chauffe légèrement, et se transforme en phosphate monoammonique $(AzH^4)H^2PO^4$.

Lorsqu'on chauffe du phosphamate d'ammonium, ou de l'anhydride phosphorique complétement saturé d'ammoniaque, dans un courant de gaz ammoniac sec, il perd de l'eau et laisse un résidu jaune rougeâtre, insoluble dans l'eau, qui est le *phospham* Az^2HP. Ce composé est le nitrile de l'acide phosphamique, correspondant au nitrile de l'acide acétique :

$$\underset{\text{Ac. acétique.}}{C^2H^4O^2} + AzH^3 - 2H^2O = \underset{\text{Acétonitrile.}}{C^2H^3Az}$$

$$Az(PO)H^2O + AzH^3 - 2H^2O = Az^2HP.$$

Digitized by Google

Il diffère du phosphamate d'ammonium, comme celui-ci diffère du phosphate diammonique :

$$H^3PO^4 + 2AzH^3 - 2H^2O = Az^2H^5PO^2$$
$$AzH^2PO^2 + AzH^3 - 2H^2O = Az^2HP.$$

Lorsqu'on fond le phospham avec de l'hydrate de potassium humide il se produit 1 molécule de phosphate de potassium et 2 molécules d'ammoniaque.

En faisant agir le chlorazoture de phosphore sur les alcalis, M. Gladstone a obtenu deux nouveaux acides qu'il a nommés acides azophosphorique et deutazophosphorique. La formule de ces acides n'est pas encore bien établie ; le second d'entre eux est identique avec l'acide phosphamique découvert plus tard par M. Schiff et dont il a été question plus haut. Quant à l'acide azophosphorique, Laurent le considérait comme de l'acide pyrophosphamique; cependant sa constitution est encore douteuse.

$$H^4P^2O^7 + AzH^3 - H^2O = AzH^5P^2O^6.$$

338. **Phosphodiamide.**—Symbole, Az^2H^5PO.—Poids moléculaire, 78. — Lorsqu'on sature du pentachlorure de phosphore par du gaz ammoniac, il se forme de la *chlorophosphamide* et du sel ammoniac :

$$Cl^5P + 4AzH^3 = Az^2H^4PCl^3 + 2AzH^4Cl.$$

La chlorophosphamide, traitée par l'eau bouillante ou par les alcalis caustiques, se décompose en produisant de la phosphodiamide et de l'acide chlorhydrique, ou un chlorure alcalin :

$$Az^2H^4PCl^3 + H^2O = Az^2H^5PO + 3HCl.$$

La phosphodiamide est une poudre insoluble blanche qu'on purifie en la faisant bouillir avec de la potasse, puis avec de l'acide azotique. On peut l'envisager comme du phosphate diammonique moins 3 molécules d'eau, ou comme du phosphamate d'ammonium moins 1 molécule d'eau, ou bien encore comme du phospham plus 1 molécule d'eau :

$$H^3PO^4 + 2AzH^3 - 3H^2O = Az^2H^5PO.$$

Traitée par la potasse fondue, elle se transforme en 1 molécule de phosphate de potassium et 2 molécules d'ammoniaque. Sa composition la place entre la phosphomonamide et la phosphotriamide ; elle dérive

Digitized by Google

de 1 molécule double d'ammoniaque dans laquelle 3 atomes d'hydrogène sont remplacés par du phosphoryle $(PO)'''$:

$Az(PO)'''$ phosphomonamide (*)
$Az^2H^5(PO)'''$ phosphodiamide (**)
$Az^3H^6(PO)'''$ phosphotriamide.

Elle se décompose en ammoniaque et phosphomonamide, sous l'influence de la chaleur.

339. **Phosphotriamide.** — Symbole, Az^3H^6PO. — Poids moléculaire, 95. — Lorsqu'on fait passer un courant de gaz ammoniac sec dans de l'oxychlorure de phosphore, il se forme un mélange de sel ammoniac et de phosphotriamide :

$$Cl^3PO + 6AzH^3 = Az^3H^6PO + 3AzH^4Cl.$$

En lavant à l'eau le produit de la réaction, on dissout le sel ammoniac, tandis que la phosphotriamide reste à l'état d'une poudre amorphe blanche, insoluble. On peut l'envisager comme du phosphate triammonique moins 3 molécules d'eau :

$$H^3PO^4 + 3AzH^3 - 3H^2O = Az^3H^6PO.$$

Elle dérive de 1 molécule triple d'ammoniaque H^9Az^3, dans laquelle 3 atomes d'hydrogène sont remplacés par du phosphoryle. Chauffée à l'abri de l'air, elle se décompose en produisant de l'ammoniaque et de la phosphomonamide ou de la phosphodiamide. Traitée par la potasse fondue, elle donne 1 molécule de phosphate de potassium et 3 molécules d'ammoniaque.

Les réactifs par voie humide l'attaquent difficilement, comme les deux autres phosphamides; néanmoins, l'acide sulfurique concentré la décompose à chaud.

Lorsqu'on traite par le gaz ammoniac sec le sulfochlorure de phosphore (308), on obtient la *sulfophosphotriamide* Az^3H^6PS, qui constitue une substance amorphe blanche, décomposable peu à peu par l'eau avec production d'hydrogène sulfuré.

Si nous triplons la formule de la phosphomonamide, nous remarquons qu'elle représente de la phosphotriamide dont les 6 atomes d'hydrogène sont remplacés par deux groupes phosphoryle :

$$\left.\begin{matrix}PO\\PO\\PO\end{matrix}\right\rangle Az^3 \qquad \left.\begin{matrix}PO\\PO\\H^3\end{matrix}\right\rangle Az^3 \qquad \left.\begin{matrix}PO\\H^3\\H^3\end{matrix}\right\rangle Az^3$$

Phosphomonamide. Phosphotriamide.

(*) Biphosphamide de Gerhardt.
(**) Phosphamide de Gerhardt.

Digitized by Google

La combinaison intermédiaire n'est pas connue ; elle représenterait un pyrophosphate d'ammonium moins de l'eau :

$$H^4P^2O^7 + 3AzH^3 - 5H^2O = Az^3H^5(PO)^2.$$

III. ARSENIC.

Symbole, As. — Poids atomique, 75. — Densité de vapeur, 150. — Volume de l'atome [].

340. On rencontre l'arsenic, dans la nature, à l'état natif ou combiné avec d'autres métaux à l'état d'arséniures, par exemple avec le fer, le manganèse, le nickel et le cobalt. Il remplace souvent, en outre, la moitié du soufre dans certains bisulfures naturels, dans la cobaltine et le mispickel, par exemple. Il existe également en combinaison avec le soufre, à l'état de bisulfure ou réalgar, et à l'état de trisulfure ou orpiment, et ces sulfures eux-mêmes sont fréquemment combinés à d'autres sulfures métalliques, à l'état de sulfarséniates qui forment une classe nombreuse de minéraux, parmi lesquels nous citerons le cuivre gris, la tennantite, la proustite, etc. On rencontre enfin des arséniates métalliques à l'état cristallisé, mais ces minéraux sont rares. L'arsenic est un corps extrêmement répandu dans la nature, le plus souvent en très-petites quantités ; il se rencontre à l'état d'impureté dans un grand nombre de minéraux, ainsi que dans les produits qu'on en extrait. Les minerais de fer, particulièrement, et les dépôts ferrugineux sont rarement exempts d'arsenic. Orfila avait avancé que l'arsenic existe normalement dans l'économie animale, mais il a été reconnu que cette opinion n'est pas fondée. On connaissait des combinaisons arséniées dans les temps les plus reculés ; Dioscorides en fait mention.

341. α. On prépare l'arsenic métallique par la calcination du mispickel ou des pyrites arsénifères dans des tubes ou des cornues de terre. L'arsenic se dégage et va se condenser, sous forme d'une masse métallique grise, dans la partie antérieure de l'appareil, généralement formée de tôle de fer : $FeAsS = FeS + As$. Ainsi obtenu, l'arsenic est livré au commerce ; pour le purifier, il suffit de le soumettre à de nouvelles distillations, en mettant de côté les portions les plus volatiles et qui sont en partie oxydées.

β. On prépare aussi l'arsenic métallique en réduisant l'arsenic blanc ou anhydride arsénieux par le charbon ou par le flux noir : $As^2O^3 + C^3 = As^2 + 3CO$; de nouvelles distillations sont également nécessaires pour l'obtenir pur.

Digitized by Google

342. L'arsenic est un corps d'un gris d'acier, doué de l'éclat métallique, très-cassant, bon conducteur de l'électricité. Il cristallise en rhomboèdres aigus et est isomorphe avec le tellure et l'antimoine. Sa densité varie entre 5,6 et 5,9. Il se volatilise sans fondre à 180° et au-dessus. Il se condense généralement à l'état cristallisé ; néanmoins, d'après Guy, l'arsenic sublimé est distinctement sphéroïdal et mamelonné. La vapeur d'arsenic est incolore et est douée d'une odeur alliacée caractéristique. L'arsenic métallique ne perd pas son éclat par l'exposition à l'air sec; mais réduit en poudre et humecté d'eau, il s'oxyde peu à peu pour former le composé employé comme mort-aux-mouches. Néanmoins, à 70° et au-dessus, l'arsenic pulvérisé sec s'oxyde aussi rapidement. Il brûle à la température rouge, avec une flamme bleuâtre et en répandant d'abondantes fumées blanches formées d'anhydride arsénieux. Il se combine directement au chlore, au brome et à l'iode, et cette combinaison est fréquemment accompagnée de production de lumière. L'arsenic se combine aussi au soufre, sous l'influence de la chaleur, en produisant du réalgar ou de l'orpiment. L'acide azotique et l'eau régale le transforment en acide arsénique, et lorsqu'on le fait déflagrer avec de l'azotate de potassium ou de sodium, il donne naissance à un arséniate. L'acide chlorhydrique n'a qu'une action très-faible sur l'arsenic métallique. D'après Berzelius, l'arsenic existe sous deux modifications allotropiques; l'une de ces modifications est d'un gris d'acier, facilement oxydable à l'air humide; l'autre, qui se forme par l'action d'une température élevée sur les arsénites métalliques ou lorsque l'arsenic se sublime à une température élevée, dans une atmosphère formée par sa propre vapeur, est brillante, d'un blanc d'étain, plus dense que la première et beaucoup moins oxydable. L'arsenic, tel qu'on le retire du mispickel, se présente généralement sous cette dernière variété, tandis que celui qui résulte de la réduction de l'arsenic blanc par le charbon, affecte de préférence la seconde forme.

343. La facilité avec laquelle sont réduites les combinaisons arsenicales et la volatilité de l'arsenic métallique sont utilisées pour la recherche de l'arsenic. Lorsqu'on mélange, avec quatre ou cinq fois leur poids de flux sodique sec (*), une combinaison quelconque de l'arsenic : anhydride arsénieux, orpiment, vert de Scheele, etc., et qu'on chauffe ce mélange sur une bonne lampe à alcool, dans un tube d'essai en verre réfractaire bien sec et préalablement chauffé, on obtient dans les parties froides du tube un sublimé d'arsenic réduit, sous forme d'un

(*) Mélange de carbonate de sodium et de charbon produit par la calcination de l'acétate de sodium.

Digitized by Google

anneau doué de l'éclat métallique. Cet anneau d'arsenic possède les caractères suivants :

α. Il est d'un gris d'acier clair; s'il est noir ou brun foncé, on peut lui communiquer sa couleur normale en le chauffant avec précaution : l'anneau caractéristique gris reste en place, tandis qu'il se sublime un peu plus loin une combinaison arséniée d'un brun foncé; la face intérieure du sublimé métallique présente une structure cristalline facile à reconnaître à la loupe lorsqu'on brise le tube.

β. Il est volatil : lorsqu'on le chauffe à une température qui est bien inférieure au rouge, on peut le faire voyager d'un endroit du tube à un autre.

γ. On peut le transformer facilement en anhydride arsénieux : lorsque l'on a déplacé un certain nombre de fois l'anneau d'arsenic métallique, en le volatilisant, il se transforme en un anneau blanc, à reflets irisés, formé par un sublimé cristallin d'anhydride arsénieux qu'on reconnaît à la loupe être formé d'octaèdres et de tétraèdres. Lorsque l'on chauffe pendant quelque temps ces cristaux avec de l'eau, on obtient une solution d'acide arsénieux dont on reconnaît facilement la nature par l'emploi des réactifs liquides employés dans l'analyse.

δ. L'anneau métallique peut être transformé en acide arsénique. Lorsqu'on traite à chaud l'anneau d'arsenic par une ou deux gouttes d'acide azotique, il disparaît, et lorsqu'on évapore la solution, il reste un résidu d'acide arsénique qui, dissous dans l'eau et traité par une solution d'azotate d'argent, donne un précipité rouge brique d'arséniate d'argent.

Arsénamine.

SYMBOLE, H^3As. — POIDS MOLÉCULAIRE, 78. — DENSITÉ DE VAPEUR, 39. — VOLUME DE LA MOLÉCULE $\square\square$.

344. α. Ce gaz, plus généralement connu sous le nom d'*hydrogène arsénié*, peut être obtenu par l'action de l'eau ou des acides sur des arséniures métalliques. Entre l'eau et l'arséniure de sodium, la réaction est : $3H^2O + Na^3As = 3NaHO + H^3As$. La réaction a lieu d'une manière analogue quand on fait agir l'acide chlorhydrique concentré ou l'acide sulfurique, étendu de trois parties d'eau, sur l'arséniure de zinc obtenu en fondant ensemble parties égales de zinc et d'arsenic :

$$6H^2SO^4 + Zn^3As^2 = 3ZnH^2(SO^4)^2 + 2H^3As.$$

β. L'hydrogène arsénié paraît aussi se former en quantité plus ou moins considérable lorsque les acides arsénieux ou arsénique se trouvent soumis à l'action de l'hydrogène naissant : $H^3AsO^5 + H^6 =$

Digitized by Google

$H^3As + 3H^2O$. La méthode la plus aisée pour préparer l'arsénamine consiste à traiter le zinc métallique par de l'acide chlorhydrique ordinaire tenant de l'acide arsénieux en dissolution. Mais le gaz obtenu de cette manière renferme toujours une quantité considérable d'hydrogène libre. Le fer et l'étain agissent biens moins énergiquement que le zinc, dans la réaction précédente. M. Bloxam a fait voir que l'hydrogène qui se dégage au pôle négatif d'une batterie voltaïque de plusieurs éléments provoque ainsi la réduction de l'acide arsénieux à l'état d'arsénamine; mais si le courant est faible, la réduction ne donne lieu qu'à un dépôt d'arsenic métallique.

345. L'arsénamine est un gaz incolore, d'une odeur éminemment désagréable. Refroidi à — 40°, il se condense en un liquide transparent qui ne se concrète pas à — 110°. L'eau, à la température ordinaire dissout environ cinq fois son volume de ce gaz qui, aussi bien que sa solution aqueuse, est sans action sur le papier rouge ou bleu de tournesol. L'hydrogène arsénié, même lorsqu'il est étendu d'air, est extrêmement vénéneux, et son inspiration accidentelle a souvent amené les plus funestes résultats. Sous l'influence d'une température inférieure au rouge, ce gaz se décompose en arsenic métallique et hydrogène ; la lumière directe du soleil produit peu à peu la même décomposition. Un mélange d'oxygène et d'hydrogène arsénié détone sous l'influence de l'étincelle électrique en produisant de l'eau et de l'anhydride arsénieux, suivant l'équation : $2H^3As + O^6 = As^2O^3 + 3H^2O$. Si l'oxygène existe dans le mélange en quantité insuffisante, l'hydrogène seul est brûlé et l'arsenic se dépose à l'état métallique. L'hydrogène arsénié brûle à l'air avec une flamme blanc bleuâtre en produisant de la vapeur d'eau et d'épaisses fumées blanches d'anhydride arsénieux. Lorsqu'on intercepte partiellement l'accès de l'air, par exemple en écrasant la flamme avec une capsule de porcelaine, l'hydrogène seul est brûlé tandis que l'arsenic forme sur la porcelaine un miroir métallique noir qui peut facilement être volatilisé par la chaleur. Lorsqu'on expose aux rayons solaires un mélange d'hydrogène arsénié et d'oxygène, la décomposition a lieu de même : il se forme de l'eau et un dépôt d'arsenic ; la même chose s'observe quand on expose à l'air une solution aqueuse d'hydrogène arsénié.

L'acide hypochloreux, l'acide azotique, l'eau régale, et, en général, tous les acides oxydants, y compris l'acide sulfurique concentré, décomposent l'arsénamine. Le chlore en excès agit avec violence sur ce gaz, en produisant du trichlorure d'arsenic et de l'acide chlorhydrique. Mais si on laisse arriver le chlore bulle par bulle, dans un flacon renfermant de l'arsénamine, chaque bulle produit une flamme et il se

Digitized by Google

forme de l'arsenic métallique et de l'acide chlorhydrique. Le brome et l'iode réagissent comme le chlore, mais avec beaucoup moins d'énergie. Lorsqu'on chauffe du soufre dans de l'hydrogène arsénié, il se produit de l'hydrogène sulfuré, et, suivant les circonstances, de l'arsenic métallique ou du sulfure d'arsenic. Le phosphore le transforme de même en hydrogène phosphoré et phosphure d'arsenic. Le sodium et le zinc décomposent l'arsénamine à une température modérée, en s'emparant de l'arsenic et en mettant l'hydrogène en liberté. Lorsqu'on fait passer un courant d'hydrogène arsénié sur de l'hydrate de potassium ou de sodium, à chaud, il est décomposé ; il se forme un mélange d'arsénite et d'arséniure alcalins, tandis que de l'hydrogène, provenant du gaz et de l'hydrate, est mis en liberté. L'hydrogène arsénié décompose les solutions de la plupart des sels des métaux pesants, en produisant de l'eau, et, suivant les circonstances, de l'arséniure métallique ou de l'acide arsénieux et du métal réduit, d'après les équations :

$$6CuSO^4 + 4H^3As = 6H^2SO^4 + 2Cu^3As^2$$
$$6AgAzO^3 + 3H^2O + H^3As = 6HAzO^3 + H^3AsO^3 + Ag^6.$$

La solution aqueuse d'hydrogène arsénié produit des précipités foncés avec la plupart des sels des métaux pesants. L'essence de térébenthine absorbe l'hydrogène arsénié en produisant un composé cristallin.

346. Il existe beaucoup de combinaisons formées d'après le type arsénamine simple ou condensé. Nous connaissons, par exemple, un grand nombre d'arséniures métalliques naturels ou artificiels parmi lesquels nous citerons les arséniures de cuivre et de nickel qui ont pour formule Cu^3As^2 et Ni^3As^2. Les combinaisons haloïdes de l'arsenic, le trifluorure F^3As, le trichlorure Cl^3As, le tribromure Br^3As et le triiodure I^3As appartiennent également à ce type. En outre, l'hydrogène de l'arsénamine peut être remplacé par les radicaux alcooliques, méthyle, éthyle, etc. ; et l'on connaît des combinaisons dans lesquelles l'hydrogène de l'arsénamine est remplacé en partie par un élément halogène, en partie par un radical d'alcool, par exemple :

$(C^2H^5)^3As$	triéthylarsine
$(CH^3)^3As$	triméthylarsine
$Cl(CH^3)^2As$	chlorure de diméthylarsine (ou de cacodyle)
$Cl^2(CH^3)As$	bichlorure de méthylarsine
Cl^3As	trichlorure d'arsenic.

L'arsénamine elle-même ne se combine pas aux acides, mais ses dé-

Digitized by Google

rivés alcooliques donnent des sels qui correspondent aux combinaisons ammoniacales ; tel est le bromélhylate de triéthylarsine $Et^3As.EtBr$ ou bromure de tétréthylarsonium, qui correspond au bromure de tétréthylammonium. M. Hofmann a obtenu, en outre, des combinaisons se rapportant au type double H^6As^2 et aux types mixtes aminarsines et phospharsines, H^6AsAz et H^6PAs.

347. La facilité avec laquelle se produit l'hydrogène arsénié et avec laquelle ce gaz abandonne de l'arsenic sous l'influence d'une température élevée ou d'une combustion incomplète a servi de point de départ à la méthode dite de Marsh pour la recherche de l'arsenic. La disposition la plus commode pour opérer ces essais est l'appareil primitif de Marsh qui consiste en un tube coudé AB (fig. 9) auquel on ajoute deux boules *c*, *d*, l'une à la partie supérieure de la longue branche qui reste ouverte, l'autre à la partie inférieure de la branche la plus courte, qui est munie à sa partie supérieure d'un robinet *r* auquel s'adapte un tube droit destiné à donner issue au gaz qui doit se dégager et à servir de brûleur ou un tube recourbé à angle droit si l'on veut décomposer le gaz par la chaleur. L'appareil étant disposé, si l'on veut produire des taches d'arsenic par la combustion incomplète de l'hydrogène arsénié, on procède de la manière suivante : on enlève le robinet de l'appareil et l'on introduit dans la plus courte branche une baguette de verre assez longue pour ne pas passer dans la seconde branche et assez courte pour occuper une partie de la courbure; un bouchon de verre remplit assez bien cet office. Puis on laisse tomber sur cette tige de verre quelques fragments de zinc et l'on adapte de nouveau le robinet. On verse alors par la longue branche, qui reste ouverte, de l'acide sulfurique étendu de 6 ou 7 parties d'eau et refroidi, jusqu'à ce que, étant à la même hauteur dans les deux branches du tube, il arrive un peu au-dessous du robinet; on laisse dégager le gaz pendant quelques instants puis on ferme le robinet : le gaz, continuant à se dégager, remplit peu à peu la petite branche en refoulant le liquide dans la plus longue branche. On ouvre ensuite le robinet et l'on enflamme rapidement le jet d'hydrogène qui en sort, le gaz doit brûler avec une flamme à peine visible et ne pas déposer de taches sur une plaque de porcelaine qu'on lui

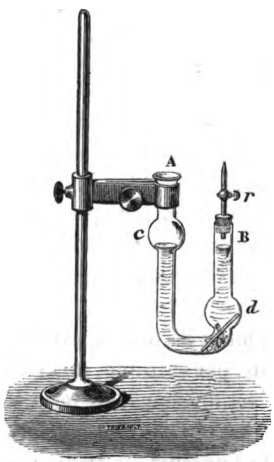


Fig. 10.

Digitized by Google

présente; quand tout le gaz est sorti du tube, on referme le robinet pour recommencer le même essai après que la petite branche s'est de nouveau remplie de gaz; on s'assure ainsi de la pureté du gaz et, par suite, de celle du zinc et de l'acide sulfurique employés; on ajoute enfin la liqueur arsenicale dans l'appareil et on renouvelle les expériences.

A partir de ce moment, le gaz hydrogène qui se dégage est plus ou moins mélangé d'hydrogène arsénié; il fait apparaître une tache métallique sur un papier imprégné d'azotate d'argent que l'on tient au-dessus du jet; il brûle avec une flamme allongée, bleuâtre et livide, donnant lieu à des fumées blanches formées d'anhydride arsénieux, comme on peut s'en assurer en plaçant au-dessus de la flamme une plaque de porcelaine mouillée par une solution ammoniacale d'azotate d'argent: celle-ci se colore en jaune par suite de la formation d'arsénite d'argent; ou bien en disposant au-dessus de la flamme un ou plusieurs tubes mouillés intérieurement: on obtient ainsi une solution faible d'acide arsénieux dont on peut reconnaître la nature par l'emploi de l'hydrogène sulfuré ou d'un autre réactif. Si l'on coupe la flamme au tiers environ de sa hauteur avec un fragment de verre, de porcelaine ou de talc, il s'y forme une tache ou un dépôt foncé. Ce dépôt n'est pas homogène; il renferme trois produits différents; la partie centrale est formée d'arsenic métallique, le bord extérieur est de l'anhydride arsénieux et la portion intermédiaire est une combinaison que l'on regarde comme un sous-oxyde d'arsenic. Les caractères suivants montrent que ce dépôt est réellement un dépôt arsenical :

α. Il est doué de l'éclat métallique; la meilleure manière d'observer cet aspect brillant est de considérer sa surface libre, mais on peut aussi le constater à travers le verre.

β. Il est brun; ce caractère appartient surtout aux dépôts faibles et aux portions intermédiaires des dépôts plus compactes; dans ce dernier cas on l'observe le mieux par transparence.

γ. Il est volatil, le dépôt d'arsenic disparaît facilement lorsqu'on le soumet à une température située au-dessous du rouge; cette propriété est le plus facilement mise en évidence lorsqu'on produit le dépôt sur une lame mince de talc: pendant que l'anneau se volatilise, l'arsenic se transforme en anhydride arsénieux.

δ. Il se dissout dans le chlorure de chaux. Lorsqu'on arrose le dépôt avec quelques gouttes d'une solution de chlorure décolorant, ils disparaît très-rapidement et en totalité. Pour constater ce caractère, le mieux est de produire les taches sur la partie concave d'un verre de montre.

Digitized by Google

ε. Il est insoluble dans le bisulfure d'ammonium. Lorsqu'on traite le dépôt arsenical par une goutte de bisulfure jaune d'ammonium, il n'est que faiblement attaqué; si l'on évapore à sec, il se produit un résidu jaune clair d'orpiment au centre duquel se trouve un noyau d'arsenic métallique inattaquable. (Guy.)

ζ. On peut le transformer en acide arsénique. Si l'on chauffe la tache avec une ou deux gouttes d'acide azotique, elle se dissout en totalité; après avoir évaporé la solution à sec, il reste un faible résidu d'acide arsénique reconnaissable par sa facile solubilité dans l'eau et par la coloration ou le précipité rouge brique qu'il produit avec une solution d'azotate d'argent.

S'agit-il de décomposer l'hydrogène arsénié par la chaleur, on opère de la manière suivante. On choisit un tube étroit, en verre peu fusible, qu'on étire en pointe à une de ses extrémités; à une certaine distance de cette extrémité, on recourbe le tube à angle droit et l'on souffle près de l'autre extrémité une boule que l'on remplit de fragments de chlorure de calcium; on relie cette dernière extrémité avec l'appareil de Marsh, tandis qu'on fait plonger l'extrémité effilée libre dans une solution d'azotate d'argent. L'appareil de Marsh étant prêt à marcher, si l'on ouvre le robinet avant d'y avoir introduit la liqueur arsenicale, le gaz hydrogène qui se dégage traverse le tube horizontal, en passant par la boule remplie de chlorure de calcium, et se rend de là, par la partie verticale du tube, dans la solution d'azotate d'argent. Pendant que l'hydrogène passe, on chauffe la partie horizontale du tube avec une bonne lampe, et si, après quelque temps, il ne s'est formé aucun dépôt dans le tube et aucun précipité dans la solution d'argent, on peut considérer comme purs les matériaux employés pour dégager l'hydrogène; on peut alors, pendant que le dégagement de gaz a lieu, verser la liqueur arsenicale dans l'appareil. L'hydrogène arsénié qui se produit alors, se décompose en traversant la partie chaude du tube et, à une certaine distance au delà de la flamme, il se produit un anneau gris d'acier d'arsenic métallique. La nature de cet anneau est mise en évidence par son éclat, par sa position relativement à la flamme, par sa volatilité et par sa transformation en anhydride arsénieux lorsqu'on le volatilise en présence de l'air, enfin par sa transformation en acide arsénique par l'action de l'eau régale.

Si une portion de l'hydrogène arsénié échappe à l'action de la chaleur, il est retenu en passant dans la solution d'azotate d'argent où il produit un précipité noir d'argent métallique. L'expérience terminée, on précipite par l'acide chlorhydrique l'argent resté en dissolution, et l'on évapore à sec la liqueur filtrée; il reste ainsi un résidu d'acide

Digitized by Google

arsénique dont on peut reconnaître la nature en le dissolvant dans l'eau et le traitant par les réactifs appropriés.

La production d'hydrogène arsénié par l'action de l'hydrogène naissant sur les composés oxygénés de l'arsenic est plus ou moins empêchée pas la présence de matières organiques, d'agents oxydants, de certaines solutions métalliques. La présence de matières organiques est, en outre, souvent cause qu'il se forme dans l'appareil une mousse qui rend l'expérience incommode.

M. Bloxam remplace par l'électrolyse le zinc et l'acide sulfurique destinés à provoquer la formation de l'hydrogène arsénié. Il fait passer dans la solution arsénieuse acidulée le courant provenant de six éléments de Grove et soumet le gaz qui se dégage au pôle négatif aux différentes épreuves signalées plus haut.

[On remplace le plus souvent l'appareil primitif de Marsh par une disposition qui présente un maniement plus simple et plus facile. Voir l'ap-

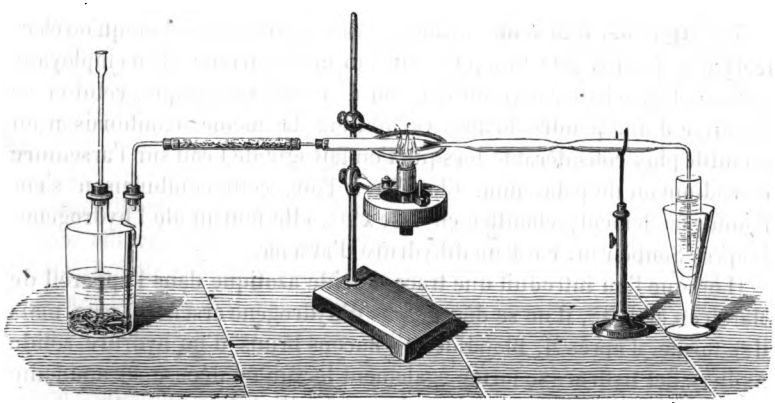


Fig. 11.

pareil le plus fréquemment en usage (fig. 11). Il consiste en un flacon de Woulfe muni d'un tube à entonnoir et d'un tube de dégagement qui s'engage dans un tube plus large rempli de coton destiné à retenir le liquide entraîné mécaniquement ; celui-ci est suivi d'un tube en verre peu fusible, reposant sur une grille à charbon et terminé en pointe. Le flacon de Woulfe reçoit le zinc pur et de l'eau. Pour faire marcher l'appareil, on verse de l'acide sulfurique par le tube à entonnoir, et, avant d'y ajouter la liqueur arsenicale, on s'assure, comme dans les expériences précédentes, de la pureté de l'hydrogène et par conséquent des matériaux employés à le produire. Puis, après avoir entouré le tube de char-

Digitized by Google

bons rouges (on peut également le chauffer avec une lampe à gaz) on ajoute la solution arsenicale ; aussitôt il se dégage de l'hydrogène arsénié qui, se décomposant dans le tube, va former à une certaine distance du feu un anneau métallique. Si l'on veut produire des taches avec cet appareil, on ne chauffe pas le tube et l'on allume le jet d'hydrogène. Les taches et les anneaux sont soumis aux épreuves mentionnées plus haut. On dispose aussi souvent l'appareil, comme le montre la figure, de manière à pouvoir produire une série d'anneaux avec un même tube ; pour cela on prend un tube beaucoup plus long qu'on étrangle de distance en distance et l'on chauffe successivement les différentes portions du tube. Pour ne pas perdre l'hydrogène arsénié qui pourrait échapper à la décomposition, on fait généralement passer le gaz, à sa sortie de l'appareil, dans une solution d'azotate d'argent ; celle-ci décompose l'hydrogène arsénié en produisant de l'acide arsénieux qui reste en solution et dont on peut constater la présence après s'être débarrassé, par l'acide chlorhydrique, de l'excès d'azotate d'argent.]

348. **Hydrure d'arsenic solide.** — Symbole, $H^2As^{(2)}$. — Lorsqu'on électrolyse de l'eau à l'aide d'un puissant courant électrique, et en employant comme électrode négative un barreau d'arsenic métallique, celui-ci se recouvre d'une poudre brune. On obtient la même combinaison en quantité plus considérable lorsque l'on fait agir de l'eau sur l'arséniure de sodium ou de potassium. Chauffée à l'air, cette combinaison s'enflamme facilement, chauffée en vase clos, elle fournit de l'hydrogène. D'après Soubeiran, c'est un dihydrure d'arsenic.

[Lorsque l'on introduit une trace d'acide azotique dans l'appareil de Marsh en activité, il ne se dégage pas d'hydrogène arsénié gazeux, mais il se forme, d'après M. Blondlot des flocons bruns d'un hydrure solide As^2H(?). Cet hydrure se forme également lorsqu'on dépose sur une lame de zinc, après y avoir ajouté quelques gouttes d'acide azotique, une solution d'azotate d'argent qui a été en partie réduite par l'hydrogène arsénié et débarrassée de l'excès d'argent par du chlorure de sodium.]

Arséniures.

349. Les arséniures métalliques présentent les caractères des alliages. Beaucoup d'entre eux se rencontrent dans la nature. On les obtient facilement en fondant les métaux avec de l'arsenic ; ils se forment aussi par la réduction des arsénites et des arséniates. Les arséniures de potassium et de sodium sont des corps bruns décomposables par l'eau, avec formation de gaz hydrogène arsénié, d'hydrure d'arsenic solide et

Digitized by Google

d'hydrogène libre. Mais la plupart des arséniures constituent des alliages fusibles, durs et cassants. On ajoute une petite quantité d'arsenic au plomb de chasse parce qu'il communique à ce métal la propriété de se réunir en globules parfaitement sphériques privés de toute aspérité. La chaleur est à-peu près sans action sur les arséniures métalliques, sauf sur celui d'antimoine qui est décomposé en perdant de l'arsenic ; mais lorsqu'on les calcine à l'air, ils s'oxydent généralement, en produisant de l'anhydride arsénieux. Lorsqu'on chauffe avec un mélange d'azotate et de carbonate alcalins les arséniures des métaux pesants, ceux-ci sont oxydés ; il se forme de l'arséniate alcalin et de l'oxyde métallique qui se sépare complétement. Le chlore et le soufre agissent sur les arséniures en se combinant à l'arsenic et au métal.

La plupart des arséniures peuvent être rapportés à trois formules générales. Les arséniures appartenant au type $M^{3}As$ ou $M''^{3}As^{2}$ peuvent être considérés comme des dérivés métalliques de l'arsénamine. On peut les préparer artificiellement par fusion, comme, par exemple, l'arséniure de zinc $Zn^{3}As^{2}$. L'arséniure de cuivre $Cu''^{3}As^{2}$ se forme lorsque l'on fait passer un courant d'hydrogène arsénié à travers une solution de cuivre ou sur du chlorure cuivrique sec :

$$2H^{3}As + 3CuCl^{2} = Cu^{3}As^{2} + 6HCl.$$

On obtient la même combinaison lorsque l'on fait bouillir une solution chlorhydrique d'acide arsénieux avec du cuivre très-divisé (*voy.* § 359). On rencontre dans la nature plusieurs arséniures appartenant à cette section, par exemple, la doméikite ou arséniure de cuprosum $Cu'^{3}As$ et un arséniure de nickel, $Ni^{3}As^{2}$. Mais la plupart des arséniures naturels correspondent au protosulfure d'arsenic et appartiennent par conséquent au type $M^{2}As$; tels sont les arséniures de manganèse $Mn''As$, de nickel, ou kupfernickel, $Ni''As$, de cobalt, ou smaltine, $Co''As$, de fer $Fe''As$, etc. D'autres arséniures naturels, enfin, correspondent aux bisulfures par leur formule, et appartiennent par conséquent au type $H^{2}As^{2}$. L'arséniure $(Co.Ni.Fe)As^{2}$ (tesseralkies), la nickeline $NiAs^{2}$ et le speisscobalt $CoAs^{2}$ en sont des exemples. Il existe beaucoup de combinaisons analogues dans lesquelles la moitié de l'arsenic est remplacée par du soufre; tels sont le nickel gris ou disomose NiAsS, le cobalt gris ou cobaltine CoAsS et le mispickel FeAsS. etc.

Combinaisons haloïdes de l'arsenic.

350. **Trifluorure d'arsenic.** — Symbole, $Fl^{3}As$. — Poids moléculaire, 132. — On prépare ce dérivé fluoré de l'arsénamine en chauffant

Digitized by Google

dans une cornue de plomb un mélange d'anhydride arsénieux finement pulvérisé, de fluorure de calcium et d'acide sulfurique en excès :

$$As^2O^3 + 3CaFl^2 + 3H^2SO^4 = 3H^2O + 2Fl^3As + 3CaSO^4.$$

Le produit qui distille est un liquide incolore, d'une densité égale à 2,73. Il bout à 63° et se volatilise rapidement à la température ordinaire. Traité par l'eau, il se décompose en produisant de l'acide fluorhydrique et de l'acide arsénieux ; aussi le verre est-il rapidement attaqué par cette substance lorsqu'elle est humide, tandis qu'il ne l'est pas du tout dans le cas contraire.

351. **Trichlorure d'arsenic.** — SYMBOLE, Cl^3As. — POIDS MOLÉCULAIRE, 181,5. — DENSITÉ DE VAPEUR, 90,75. □□.

α. Cette combinaison se produit lorsque l'on fait agir du chlore sec sur de l'arsenic métallique en poudre ; la combinaison a lieu généralement avec production de lumière.

β. On peut aussi l'obtenir en distillant un mélange d'arsenic métallique avec du sublimé corrosif :

$$3HgCl^2 + As = Cl^3As + 3HgCl.$$

γ. Enfin, elle prend naissance lorsqu'on distille de l'acide arsénieux avec du chlorure de sodium et de l'acide sulfurique. Pour cela, on ajoute peu à peu des fragments de chlorure de sodium fondu à un mélange d'anhydride arsénieux et d'acide sulfurique en excès :

$$As^2O^3 + 6NaCl + 6H^2SO^4 = 3H^2O + 2Cl^3As + 6NaHSO^4.$$

Le trichlorure d'arsenic est un liquide pesant, oléagineux et incolore, qui ne se solidifie pas à — 29°. Sa densité à 0° est égale à 2,205. Il bout à 132°, mais émet déjà des vapeurs à la température ordinaire. Traité par un excès d'eau, il se décompose en produisant de l'acide chlorhydrique et de l'anhydride arsénieux

$$2Cl^3As + 3H^2O = 6HCl + As^2O^3.$$

Il se dissout sans décomposition apparente dans l'acide chlorhydrique concentré, mais pas en quantité indéfinie. On obtient une semblable solution, mais plus étendue, quand on dissout de l'anhydride arsénieux dans de l'acide chlorhydrique concentré ; même lorsque l'on se sert d'acide étendu, une partie de l'arsenic paraît exister à l'état de chlorure dans la dissolution.

Digitized by Google

Le trichlorure d'arsenic se volatilise facilement avec les vapeurs d'acide chlorhydrique; une solution d'anhydride arsénieux dans un excès notable d'acide chlorhydrique, même étendu, peut être distillée à sec sans qu'il reste de résidu. Une des méthodes les plus usitées pour obtenir une liqueur arsenicale propre à être ajoutée à l'appareil de Marsh ou à être traitée par l'hydrogène sulfuré, consiste à traiter la substance à examiner, qu'elle soit d'origine végétale ou minérale, par de l'acide chlorhydrique concentré ou par de l'acide sulfurique concentré, en présence de chlorure de sodium, et à distiller à siccité (Schneider). Si l'on traite le résidu de la distillation par une nouvelle quantité d'acide chlorhydrique concentré et qu'on distille de nouveau à sec, tout l'arsenic se trouve dans le liquide distillé, séparé des matières organiques ou minérales qui l'accompagnaient primitivement et qui auraient pu gêner sa recherche. Comme l'acide chlorhydrique est à peu près sans action sur l'arsenic métallique, sur certains arséniures et sur les sulfures d'arsenic, cette méthode n'est pas applicable lorsque l'on a affaire à ce genre de substances. Cette méthode, en outre, n'opère pas la séparation complète de l'arsenic d'avec l'antimoine, le bismuth et l'étain, attendu que les chlorures de ces métaux se volatilisent dans les mêmes circonstances, quoique d'une manière plus incomplète.

Le trichlorure d'arsenic dissout à chaud le phosphore et le soufre, pour les abandonner de nouveau par le refroidissement. Il absorbe le gaz ammoniac sec, en se transformant en un composé solide, blanc, que l'on envisage comme un chlorure double d'ammonium et d'arsen-ammonium, $2AzH^4Cl.As''HAzCl$, cristallisant sans altération dans l'alcool faible.

Deux molécules de trichlorure d'arsenic peuvent dissoudre une molécule d'anhydride arsénieux, et l'on obtient la même solution en traitant l'anhydride arsénieux par le gaz acide chlorhydrique sec. Si l'on distille cette solution jusqu'à ce qu'elle commence à mousser, le résidu se prend par le refroidissement en une masse visqueuse, demi-solide, d'oxychlorure d'arsenic AsClO, ou plutôt de chlorure d'arséniosyle (AsO)Cl. Ce composé se combine aux chlorures métalliques pour former des chlorures doubles, par exemple $(AsO)Cl.2AzH^4Cl$. Une solution de chlorure d'arsenic dans aussi peu d'eau que possible abandonne, au bout de quelques jours, des aiguilles cristallines blanches de chlorure d'arséniosyle hydraté $(AsO)Cl.H^2O$ que M. Wallace a nommé acide chlorarsénieux hydraté.

On ne connaît pas le pentachlorure d'arsenic $AsCl^5$ correspondant au pentachlorure de phosphore PCl^5 et au pentachlorure d'antimoine $SbCl^5$. On ne connaît pas davantage le chlorure d'arsényle ou oxy-

Digitized by Google

chlorure Cl^3AsO, correspondant à l'oxychlorure de phosphore Cl^3PO.

352. **Tribromure d'arsenic.** — Symbole, Br^3As. — Poids moléculaire, 315. — Cette combinaison s'obtient facilement en ajoutant peu à peu de l'arsenic métallique réduit en poudre, dans une cornue renfermant du brome. Les deux corps se combinent avec dégagement de chaleur et de lumière. On obtient le produit tout à fait pur en le soumettant à une ou deux distillations ; il se présente alors sous forme d'une masse blanche, fibreuse et cristalline, extrêmement hygroscopique. Le tribromure d'arsenic fond à 20-25° en un liquide jaune pâle qui bout à 220°. Traité par une petite quantité d'eau, il se transforme en oxybromure ; un excès d'eau le décompose en acide bromhydrique et anhydride arsénieux. L'oxybromure d'arsenic (AsO)Br correspond exactement à l'oxychlorure, par ses propriétés et par son mode de production.

353. **Triiodure d'arsenic.** — Symbole, I^3As. — Poids moléculaire, 456. — L'arsenic pulvérisé se combine à l'iode, sous l'influence d'une douce chaleur, en produisant une forte élévation de température. Si l'on distille un mélange de 3 parties d'iode et de 1 partie d'arsenic, on obtient le triiodure sous forme d'un sublimé brillant, brun orange. Il se dissout sans décomposition dans l'eau bouillante et s'en sépare, par le refroidissement, en fines aiguilles rouges. Il cristallise facilement dans l'alcool bouillant, d'où il se sépare en belles écailles brillantes, d'un rouge brique. Lorsqu'on laisse refroidir lentement la solution du triiodure d'arsenic dans l'eau bouillante, il s'en sépare des lamelles nacrées constituant un iodure d'arsenic hydraté particulier, ne correspondant pas aux oxychlorure et oxybromure d'arsenic.

Combinaisons oxygénées de l'arsenic.

354. La série des combinaisons oxygénées de l'arsenic contient plusieurs lacunes ; mais elle est très-complète si l'on tient compte des dérivés organiques et métalliques qu'on peut y rapporter. Nous avons ainsi :

Arsénamine.	H^3As	Me^3As	Triméthylarsine.
— —	H^3AsO	Me^2HAsO	Hydrate de cacodyle.
— —	H^3AsO^2	Me^2HAsO^2	Acide cacodylique.
Acide arsénieux. . . .	H^3AsO^3	Ag^3AsO^3	Arsénite d'argent.
Acide arsénique. . . .	H^3AsO^4	Ag^3AsO^4	Arséniate d'argent.

L'acide arsénique est une combinaison bien définie, qu'on peut obtenir cristallisée. L'acide arsénieux n'est pas connu à l'état de liberté, mais seulement en dissolution aqueuse. Les arsénites M^3AsO^3 et les arséniates M^3AsO^4 sont des sels assez bien connus, quoiqu'il reste

Digitized by Google

encore des points obscurs dans l'histoire des arséniates. Les anhydrides correspondants à ces acides sont tous deux bien caractérisés. Ils forment avec l'eau les acides arsénieux et arsénique :

$$As^2O^5 + 3H^2O = 2H^3AsO^3.$$
$$As^2O^5 + 3H^2O = 2H^3AsO^4.$$

On obtient l'acide arsénieux par l'oxydation de l'arsénamine, et l'acide arsénique par oxydation de l'acide arsénieux. Inversement, quand on réduit l'acide arsénique, il se transforme en acide arsénieux et celui-ci, sous l'influence des agents réducteurs, donne de l'arsénamine ou hydrogène arsénié.

Lorsqu'on expose l'arsenic métallique à l'action de l'air humide, il se recouvre d'un enduit noir ou se transforme même entièrement en une poudre noire que quelques chimistes envisagent comme un *sous-oxyde d'arsenic* défini. On obtient le même composé par une réduction incomplète de l'anhydride arsénieux par le charbon, aussi bien que par une combustion incomplète de l'arsénamine. Si l'on chauffe ce sous-oxyde d'arsenic dans une quantité insuffisante d'air, il se décompose en anhydride arsénieux qui se sublime et en arsenic métallique qui reste. Souvent on ne le considère que comme un mélange de ces deux corps.

Anhydride arsénieux; acide asénieux et ses sels.

355. **Anhydride arsénieux.** — Symbole, As^2O^3. — Poids moléculaire, 198. — Densité de vapeur, 198. □ (*).

Cette combinaison, connue vulgairement sous le nom d'arsenic blanc, se rencontre quelquefois naturellement, en cristaux capillaires, recouvrant les minerais de cobalt et de nickel. Elle se forme par l'oxydation directe des vapeurs d'arsenic métallique. Mais l'anhydride arsénieux livré au commerce provient du grillage du mispickel ou pyrite arsenicale FeSAs, ou du traitement d'autres minéraux arsénifères tels que ceux d'argent, d'étain, de cobalt et de nickel, traitement dans lequel on le

(*) Nous avons vu plus haut que la molécule d'arsenic, soit deux volumes de vapeur, correspondant à celle du phosphore, renferme 4 atomes ou As^4, et non 2 atomes ou As^2, ou que l'atome d'arsenic, au lieu d'occuper un volume □, n'en occupe qu'un demi []. Cette anomalie se poursuit pour l'anhydride arsénieux, qui sous deux volumes de vapeur, renferme, non As^2O^3, mais As^4O^6. Toutes les autres combinaisons volatiles de l'arsenic obéissent à la loi des volumes. L'anhydride arsénieux est, de tous les corps composés volatils connus, le seul qui occupe, à l'état de vapeur, un volume plus faible que ne l'exige la loi : § 9. Voy. Wurtz, *Leçons de philosophie chimique*, p. 81.

Digitized by Google

recueille comme produit secondaire. En Silésie, pays qui fournit la majeure partie du mispickel, on grille ce minerai pulvérisé dans un moufle d'où les vapeurs qui se forment se rendent dans une grande chambre partagée en une série de compartiments dans lesquels l'anhydride arsénieux se dépose sous forme d'une poudre fine appelée farine ou fleurs d'arsenic. On purifie ce produit en le sublimant de nouveau dans des pots en fer et le condensant à l'état pulvérulent; enfin, sublimé une dernière fois, à une température plus élevée, il se condense en une masse vitreuse, transparente, qu'on désigne sous le nom d'arsenic vitreux. L'arsenic blanc du commerce est généralement très-pur, à moins qu'il ne soit falsifié à dessein. On peut, si cela est nécessaire, le purifier par une sublimation lente et l'obtenir ainsi en cristaux octaédriques brillants et transparents. On peut aussi le faire digérer pendant longtemps vers 75°, en agitant fréquemment avec de l'ammoniaque aqueuse concentrée; la liqueur limpide laisse déposer par le refroidissement l'anhydride arsénieux en cristaux octaédriques (Berzelius) qui sont pourtant mélangés quelquefois de cristaux prismatiques d'arsénite bibasique d'ammonium. (Bloxam.)

356. Récemment préparé, l'arsenic blanc se présente en masses vitreuses dures, translucides ou même transparentes, souvent légèrement colorées en jaune. Suivant Pereira, il peut être conservé pendant quelque temps à cet état lorsqu'on l'enferme dans des tubes scellés; mais, exposé à l'air, il devient peu à peu opaque et cassant, et cette transformation qui commence à la surface se propage peu à peu jusqu'au centre des fragments. Suivant quelques auteurs, ce changement est favorisé par une élévation de température et complétement indépendant du contact de l'air ou de l'humidité; selon d'autres, cependant, il faut une trace d'humidité pour que la transformation puisse commencer.

La pulvérisation de la modification transparente suffit déjà pour en opérer la transformation. On n'est pas encore bien fixé sur la nature de la différence qui existe entre la modification vitreuse et la modification opaque ou porcelainée de l'anhydride arsénieux solide; mais il paraît que la chaleur spécifique de la première variété est plus grande que celle de la seconde. D'après Rose, les cristaux d'anhydride arsénieux qui se déposent d'une solution concentrée de la variété transparente dans l'acide chlorhydrique possèdent les caractères de la variété opaque; et la formation de ces cristaux est accompagnée de production de lumière visible dans l'obscurité. Mais l'on ne remarque pas ce dernier phénomène lorsque les cristaux se déposent dans les mêmes conditions d'une dissolution chlorhydrique de la modification opaque. Beaucoup de chimistes regardent la modification porcelainée de l'arsenic

Digitized by Google

blanc comme identique avec l'anhydride cristallisé et ils envisagent le passage de l'état vitreux à l'état opaque simplement comme un passage de l'état amorphe à l'état cristallisé.

Il est bien constaté que l'anhydride vitreux est plus dense que la variété porcelainée. D'après M. Guibourt, les densités de ces deux variétés sont respectivement 3,738 et 3,695 ; d'après Taylor, elles sont exprimées par les nombres 3,793 et 3,529. Quant à ce qui est de la solubilité relative de ces deux modifications, les assertions sont souvent très-contradictoires. Suivant M. Bussy, une même solution aqueuse peut contenir simultanément les deux variétés ; par une ébullition prolongée de cette solution, la modification opaque se transforme entièrement dans la modification vitreuse ; tandis qu'à une basse température, l'eau opère une transformation inverse. D'après le même auteur, la variété transparente est bien plus soluble dans l'eau froide que la variété opaque. Les indications de M. Bussy sont parfaitement d'accord sur ce fait que l'anhydride arsénieux opaque est à peine soluble dans l'eau froide, tandis que lorsqu'on fait bouillir longtemps ce corps avec de l'eau, on obtient une solution qui retient, après le refroidissement, une quantité notable d'arsenic, dont une portion continue lentement à se déposer. Taylor dit que « si on laisse pendant des heures le poison (arsenic blanc pulvérisé) en contact avec de l'eau, il ne s'en dissout pas plus de $\frac{1}{1000}$ à $\frac{1}{500}$ du poids de l'eau ; c'est-à-dire 1/2 grain à 1 grain d'arsenic pour 1 once d'eau environ. De l'eau à 100° qu'on laisse refroidir en présence du poison pulvérisé en dissout environ $\frac{1}{400}$ de son poids. Cette proportion correspond à peu près à 1 grain et quart d'arsenic pour 1 once d'eau. De l'eau que l'on fait bouillir pendant une heure avec le poison et qu'on laisse ensuite refroidir en dissout $\frac{1}{40}$ de son poids, ou environ 11 grains pour 1 once d'eau. » M. Guibourt a reconnu que la solution aqueuse de l'acide vitreux rougit la teinture de tournesol, tandis que la solution de la variété opaque, non-seulement ne rougit pas le tournesol, mais présente même une faible réaction alcaline. D'après Christison, Pereira et d'autres observateurs, cependant, les solutions des deux variétés ont une réaction acide. L'anhydride arsénieux pulvérisé n'adhère pas à l'eau, et cette propriété est si marquée qu'elle peut être considérée comme caractéristique. On peut agiter vivement ce corps avec de l'eau et même le faire bouillir avec ce liquide sans qu'il soit complétement mouillé ; et il en reste toujours une portion à la surface de l'eau sous forme d'une écume blanche, opaque, qui surnage en vertu de l'air qui y adhère.

357. L'anhydride arsénieux cristallisé est dimorphe. Lorsqu'on le fait cristalliser de sa solution aqueuse, chlorhydrique ou ammoniacale,

Digitized by Google

ou lorsqu'on le sublime lentement, il se dépose généralement en octaèdres plus ou moins modifiés, appartenant au système régulier. Mais on l'a aussi trouvé à l'état naturel sous forme de prismes rhomboïdaux droits, isomorphes avec la variété habituelle du trioxyde d'antimoine ; on peut également l'obtenir artificiellement sous cette dernière forme, soit par dissolution, soit par sublimation.

[Les recherches récentes de M. Debray sur ce sujet ont fait voir que l'anhydride arsénieux sublimé dans des tubes scellés affecte la forme octaédrique lorsqu'il se dépose au-dessous de 250°, tandis que les cristaux qui se forment au-dessus de cette température appartiennent au système prismatique. Cette relation entre la forme cristalline et la température s'observe encore dans d'autres circonstances : l'oxyde d'antimoine se dépose de ses solutions au-dessous de 100°, sous forme d'octaèdres, tandis qu'au-dessus de 100°, il cristallise en prismes ; le carbonate de calcium et le soufre présentent des faits analogues.

Néanmoins, l'anhydride arsénieux qui cristallise dans une solution d'arsénite de potassium, même à une basse température, cristallise également en prismes. (Pasteur.) Les premiers cristaux prismatiques de ce corps ont été observés par M. Wœhler dans les produits de sublimation des minerais de nickel.]

Lorsqu'on chauffe, sous une forte pression, de l'arsenic blanc pulvérisé, il fond et se concrète par le refroidissement en un verre transparent ; mais dans les circonstances ordinaires, il se ramollit vers 200° et se volatilise sans fondre, en formant des vapeurs incolores et inodores, dont la densité est anormale. Ces vapeurs se condensent en cristaux incolores ou irisés qu'on reconnaît facilement, sous le microscope, à leurs facettes triangulaires, pour être des octaèdres ou des tétraèdres. Quant à l'arsenic blanc vitreux lui-même, on peut facilement le fondre, sans volatilisation notable, sous la pression ordinaire.

Le charbon, l'hydrogène et un grand nombre de métaux, réduisent facilement l'anhydride arsénieux, à une faible chaleur rouge. Distillé avec un acétate alcalin, il donne naissance à du cacodyle C^4H^6As qu'on reconnaît facilement à son odeur particulière et insupportable. Traité par l'eau de chlore, l'acide hypochloreux, l'acide azotique ou l'eau régale, il est oxydé à l'état d'acide arsénique. Il se dissout dans les solutions des alcalis caustiques ou carbonatés, en formant des arsénites. Les acides étendus le dissolvent à chaud plus facilement que l'eau ; mais, par le refroidissement, il s'en sépare de nouveau d'une manière plus ou moins complète. Il est à peu près insoluble dans l'alcool et tout à fait insoluble dans l'éther. Une solution de sulfure d'ammonium le dissout aisément et lorsqu'on évapore ensuite à sec, il reste un résidu

Digitized by Google

jaune orange de trisulfure d'arsenic. L'anhydride arsénieux est employé comme oxydant dans la fabrication du flint-glass, pour transformer les combinaisons ferreuses en combinaisons ferriques, et empêcher par là la coloration verte du verre.

Quoique l'anhydride arsénieux soit par sa nature plutôt acide que basique, il peut pourtant, dans certaines circonstances, jouer le rôle de base; probablement au même titre que le trioxyde d'uranium. C'est ainsi que nous connaissons un chlorure d'arséniosyle $(AsO)Cl$, analogue au chlorure d'uranyle $(UO)Cl$; un tartrate arsénioso-potassique hydraté $C^4H^4K(AsO)O^6.H^2O$, correspondant à l'émétique $C^4H^4K(SbO)O^6.H^2O$; enfin, un sulfate arsénieux anhydre dont la composition est probablement représentée par la formule $(AsO)^2SO^4$.

358. **Acide arsénieux.** — Symbole, H^3AsO^3. — Poids moléculaire, 126. — On ne connaît cet acide qu'à l'état de dissolution. Lorsqu'on fait bouillir pendant quelque temps de l'eau avec un excès d'anhydride arsénieux, et qu'on laisse ensuite refroidir, on obtient une liqueur limpide, incolore et inodore, d'une saveur légèrement métallique et à réaction sensiblement acide. Cette solution neutralise les alcalis caustiques et décompose les carbonates métalliques à l'ébullition. Évaporée presqu'à siccité, elle laisse déposer des cristaux octaédriques d'anhydride arsénieux.

L'acide arsénieux aqueux se comporte comme un agent réducteur faible. Exposé à l'air, il en absorbe peu à peu l'oxygène, pour se transformer en acide arsénique; il décolore les solutions de brome et d'iode; fait passer au vert les solutions jaunes des chromates, brunit la solution rouge du permanganate de potasse et la décolore tout à fait s'il est en excès; enfin, il réduit les sels d'or à l'état métallique. Si l'on ajoute de l'iode ou de l'iodure de potassium et du chlore à une solution d'acide arsénieux additionnée d'empois d'amidon, ce dernier ne se colorera en bleu que lorsque tout l'acide arsénieux se trouvera transformé en acide arsénique par l'action de l'iode :

$$H^3AsO^3 + I^2 + H^2O = H^3AsO^4 + 2HI.$$

Lorsqu'on ajoute de l'acide arsénieux à un excès d'eau de chaux, il s'y produit un précipité blanc d'arsénite de calcium. S'il n'est pas préalablement neutralisé par un alcali, il est sans action sur les solutions de sulfate de cuivre et d'azotate d'argent; mais il donne avec le sulfate de cuivre ammoniacal un précipité vert pomme d'arsénite de cuivre $Cu''^3(AsO^3)^2$; avec une solution ammoniacale d'azotate d'argent, donne un précipité jaune d'arsénite d'argent Ag^3AsO^3.

Digitized by Google

L'hydrogène sulfuré colore en jaune la solution aqueuse d'acide arsénieux ; mais il n'y produit un précipité qu'en présence d'un acide énergique (*voy.* § 366). Après qu'on a acidulé la solution avec de l'acide chlorhydrique, il se forme un précipité jaune de trisulfure d'arsenic (orpiment) As^2S^3, même lorsque la solution ne renferme qu'une partie d'anhydride arsénieux pour 80,000 parties d'eau. (Lassaigne.) Lorsqu'on décompose une solution aqueuse d'acide arsénieux par un courant électrique faible, il se forme un dépôt d'arsenic métallique au pôle négatif ; mais si le courant est énergique, ou si l'on traite la solution par du zinc et de l'acide chlorhydrique ou sulfurique, il se produit un dégagement d'hydrogène arsénié.

359. Lorsqu'on chauffe jusqu'à l'ébullition une solution aqueuse même très-étendue d'acide arsénieux, acidulée d'acide chlorhydrique, avec une lame de cuivre bien décapée, celle-ci se recouvre d'un dépôt gris d'acier. Cette réaction, observée par M. Reinsch en 1841, sert de base à la recherche analytique de l'arsenic d'après la méthode dite de Reinsch. Si l'on admet que la solution chlorhydrique d'acide arsénieux renferme en réalité du chlorure d'arsenic, quoique la réaction s'explique tout aussi bien en admettant que la solution renferme de l'acide arsénieux non décomposé, la réaction est la suivante :

$$2Cl^3As + Cu^6 = 3CuCl^2 + Cu^3As^2.$$

Le chlorure cuivrique reste en dissolution tandis que l'arséniure de cuivre forme à la surface du cuivre un dépôt métallique gris. Si l'on chauffe dans un tube d'essai la lame de cuivre ainsi recouverte d'arséniure de cuivre, celui-ci se décompose en perdant la moitié de son arsenic qui, en présence de l'air contenu dans le tube, s'oxyde et se sublime dans les parties froides du tube, à l'état d'anhydride arsénieux, sous forme de cristaux brillants caractérisés par leurs facettes triangulaires. L'autre moitié de l'arsenic reste unie au cuivre, formant un arséniure inférieur, suivant la réaction :

$$2Cu^3As^2 + O^3 = As^2O^3 + 2Cu^3As.$$

On dissout le sublimé cristallin dans l'eau et l'on en constate la nature par les réactifs ordinaires ; ou bien on le transforme en sulfure d'arsenic, en le traitant par le sulfure d'ammonium ; ou encore, on le traite par quelques gouttes d'acide azotique ou d'eau régale pour le transformer en acide arsénique, et l'on évapore à sec. La simple formation d'un enduit gris sur la surface du cuivre est trompeuse, attendu que les solutions chlorhydriques d'un grand nombre de métaux occasion-

Digitized by Google

nent la production sur le cuivre d'un dépôt ressemblant beaucoup par son aspect au dépôt d'arséniure de cuivre. Mais si le dépôt donne par la sublimation un anneau cristallin qui peut être transformé en sulfure jaune ou en arsénite d'argent jaune, ou encore en arséniate d'argent brun, sa nature arsenicale se trouve suffisamment établie. La présence des matières organiques est tout à fait sans inconvénient dans la recherche de l'arsenic par la méthode de Reinsch, aussi celle-ci est-elle d'une grande utilité pour la recherche de ce poison. Sa sensibilité, en outre, est très-grande : 1000 grains, c'est-à-dire un peu plus de 2 onces, d'acide chlorhydrique tenant en dissolution $\frac{1}{1000}$ de grain d'anhydride arsénieux, donnent encore lieu à un dépôt gris qui, traité comme il a été dit, fournit successivement le sublimé cristallin blanc et le résidu d'orpiment ou d'arséniate d'argent.

La méthode de Reinsch qui repose essentiellement sur un phénomène de réduction n'est pas applicable en présence d'agents oxydants ; dans ce cas, d'ailleurs, l'acide chlorhydrique devient capable de dissoudre le cuivre métallique. Mais on peut facilement réduire la plupart de ces agents oxydants, avant de faire agir le cuivre, en traitant la liqueur par du sulfite acide de sodium et se débarrassant par l'ébullition de l'excès d'acide sulfureux. Comme, dans cette méthode, il entre toujours nécessairement un peu de cuivre en dissolution et que le cuivre du commerce peut renfermer de l'arsenic, il faut toujours s'assurer, par un essai préalable, de l'absence de cet élément. Comme, dans la manière ordinaire d'opérer, il ne se dissout que des quantités insignifiantes de cuivre, on peut regarder celui-ci comme suffisamment pur lorsque, après en avoir dissous 4 ou 5 grains (2 décigrammes), l'on ne peut pas constater dans la solution la présence de l'arsenic.

360. **Arsénites.** — L'anhydride arsénieux paraît s'unir aux bases en trois proportions différentes, formant des sels monométalliques MH^2AsO^5, des sels dimétalliques M^2HAsO^5 et des sels trimétalliques M^3AsO^5. Il paraît former, en outre, des métasels $MAsO^2$, et des parasels $M^4As^2O^5$ ou $M^3AsO^5.MAsO^2$. Les arsénites sont, en général, très-instables, ils sont encore assez incomplètement connus. Les arsénites des métaux alcalins et d'ammonium sont solubles et même cristallisables, quoique difficilement. L'acide carbonique de l'air décompose leurs solutions, même à la température ordinaire. Il ne se produit aucun précipité lorsqu'on ajoute de l'hydrate de baryum, de strontium ou de calcium à une solution aqueuse légèrement chauffée d'acide arsénieux ; mais si, inversement, on ajoute de l'acide arsénieux aux solutions chaudes des mêmes hydrates en excès, il s'y produit un précipité d'arsénites insolubles dans l'eau, solubles dans les acides étendus et dans les sels ammo-

Digitized by Google

niacaux. Les autres arsénites sont insolubles et s'obtiennent par double décomposition :

$$H^3AsO^3 + 3AzH^3 + 3AgAzO^3 = Ag^3AsO^3 + 3(AzH^4)AzO^3.$$

La plupart des arsénites sont décomposés par la chaleur; ceux des métaux pesants donnent de l'anhydride arsénieux et de l'oxyde métallique :

$$Cu^3(AsO^3)^2 = 3CuO + As^2O^3;$$

l'arsénite d'argent laisse par la calcination un résidu d'argent métallique; l'arsénite de plomb résiste parfaitement à l'action de la chaleur. Les arsénites alcalins et alcalino-terreux se transforment en arséniates, en perdant de l'arsenic :

$$5K^2HAsO^3 = 3K^3AsO^4 + As^2 + KHO + 2H^2O.$$

L'arsénite d'argent, qui est caractérisé par sa couleur jaune, sert à la recherche de l'acide arsénieux. L'arsénite de cuivre $Cu^3(AsO^3,^2$, ou peut-être $CuHAsO^3$, qui est connu dans le commerce sous le nom de vert de Scheele, constitue une couleur très-estimée, mais très-dangereuse; sa formation sert également à caractériser l'acide arsénieux. La couleur connue sous le nom de vert de Schweinfurt est un arsénio-acétate de cuivre; il en sera question plus loin.

L'arsénite de potassium aqueux, probablement KH^2AsO^3, obtenu en faisant dissoudre de l'anhydride arsénieux dans une solution bouillante de carbonate de potassium, est fréquemment employé en médecine, sous le nom de liqueur de Fowler, pour le traitement des fièvres et des maladies cutanées.

Anhydride arsénique, acide arsénique et arséniates.

361. **Anhydride arsénique.** — Symbole, As^2O^5. — Poids moléculaire, 230. — On obtient cet anhydride en calcinant l'acide arsénique au rouge sombre :

$$2H^3AsO^4 - 3H^2O = As^2O^5.$$

Il forme une masse amorphe blanche, à peine soluble dans l'eau et sans action sur le tournesol. Par une exposition prolongée à l'air humide, il se transforme partiellement en acide arsénique et devient en même temps déliquescent. A une forte température rouge, il se décompose en anhydride arsénieux et oxygène. Comme l'anhydride arsénieux,

Digitized by Google

il est réduit à l'état d'arsenic métallique lorsqu'on le calcine avec du charbon, du cyanure de potassium, etc.

362. **Acide arsénique.** — SYMBOLE, H^3AsO^4. — POIDS MOLÉCULAIRE, 142. — On prépare communément cet acide en oxydant l'acide arsénieux par l'acide azotique ou par l'eau régale, et évaporant le liquide à consistance sirupeuse. Si l'on abandonne pendant quelques jours, à la température ordinaire, ce résidu sirupeux au repos, il s'en sépare des cristaux hydratés, ayant la forme de longs prismes ou de lamelles rhomboïdales, et renfermant $2H^3AsO^4.H^2O$. Si l'on chauffe ces cristaux à 100°, ils commencent par fondre, puis ils fournissent l'acide sec H^3AsO^4, à l'état cristallin. A une température très-basse, le même acide se sépare de sa solution aqueuse concentrée en cristaux prismatiques volumineux.

L'acide arsénique sec se dissout dans l'eau sans changement appréciable de température ; mais la dissolution de l'acide hydraté a lieu avec un abaissement notable de température. La solution d'acide arsénique a une saveur métallique acide et une forte réaction acide; concentrée, elle est très-caustique et provoque sur la peau des ampoules et des ulcères douloureux. A une température élevée, l'acide arsénique déplace tous les acides volatils de leurs sels.

L'acide arsénique est facilement ramené à l'état d'acide arsénieux, aussi agit-il comme oxydant. Lorsque, par exemple, on fait passer un courant de gaz sulfureux à travers une solution d'acide arsénique, il passe à l'état d'acide sulfurique, tandis que l'acide arsénique est réduit :

$$SO^2 + H^2O + H^3AsO^4 = H^2SO^4 + H^3AsO^3.$$

En faisant bouillir de l'acide arsénique avec de l'acide chlorhydrique concentré, il se forme du trichlorure d'arsenic, et du chlore est mis en liberté :

$$H^3AsO^4 + 5HCl = 4H^2O + Cl^3As + Cl^2.$$

Lorsqu'on fait passer un courant d'hydrogène sulfuré dans une solution moyennement étendue d'acide arsénique, il ne se produit d'abord aucun précipité ; mais, après quelque temps, la liqueur se trouble et si le courant de gaz est assez prolongé, tout l'arsenic finit par être précipité. Le précipité qui finit ainsi par se déposer est généralement regardé comme du pentasulfure d'arsenic As^2S^5, mais il paraît n'être qu'un mélange de soufre et de trisulfure, $As^2S^3 + S^2$. On obtient le même précipité en ajoutant du thiosulfate (hyposulfite) de sodium à une solution d'acide arsénique mélangée d'acide chlorhydrique :

$$2H^3AsO^4 + 5Na^2S^2O^3 = As^2S^5 + 5Na^2SO^4 + 3H^2O.$$

Digitized by Google

L'acide arsénique en dissolution donne avec l'azotate d'argent un précipité caractéristique rouge brique d'arséniate d'argent ; il est bon de neutraliser préalablement l'acide. Il ne trouble pas la solution de sulfate de cuivre, mais il donne dans la solution de sulfate de cuivre ammoniacal un précipité bleuâtre, peu caractéristique, d'arséniate de cuivre.

L'acide arsénique, soumis aux épreuves analytiques des méthodes de Reinsch ou de Marsh donne des résultats bien moins satisfaisants que l'acide arsénieux ; c'est pourquoi il est utile de le ramener toujours à ce dernier état, par l'acide sulfureux, avant d'appliquer ces méthodes. L'acide arsénique dissout le zinc et le fer avec dégagement d'hydrogène pur ; mais lorsqu'il est en présence d'acide sulfurique ou chlorhydrique, il se forme toujours un peu d'hydrogène arsénié.

L'acide arsénique est extrêmement vénéneux quoique, paraît-il, à un moindre degré (?) que l'acide ou l'anhydride arsénieux. On l'emploie dans l'impression des tissus, pour opérer des enlevages sur fonds colorés. On s'en sert aussi dans la préparation de quelques couleurs dérivées de l'aniline.

363. Les dérivés de l'acide arsénique correspondants aux acides méta- et pyrophosphoriques sont très-instables. Ils se dissolvent dans l'eau, avec une élévation notable de température, mais leurs solutions ne se distinguent pas de la solution de l'acide arsénique ordinaire. L'*acide métarsénique* $HAsO^3$ se forme lorsqu'on chauffe peu à peu l'acide ordinaire à 200-205° : la masse devient subitement pâteuse, dégage beaucoup de vapeur d'eau et laisse finalement un résidu blanc, nacré, presque uniquement formé d'acide métarsénique. On a obtenu des métarséniates par l'action de la chaleur sur les arséniates monométalliques. Ainsi, l'arséniate de potassium H^2KAsO^4, chauffé au rouge sombre, perd de l'eau et donne un produit liquide qui par le refroidissement se prend en une masse blanche de métarséniate $KAsO^3$. L'*acide pararsénique* $H^4As^2O^7$ ou $H^3AsO^4.HAsO^3$ s'obtient en chauffant vers 150° l'acide arsénique cristallisé, il se sépare du produit fondu des cristaux durs et brillants d'acide pararsénique. On obtient les sels correspondants en chauffant les arséniates ordinaires renfermant 2 atomes de métal et 1 atome d'hydrogène ou d'ammonium. Ainsi, l'arséniate ammoniaco-magnésien $Mg''(AzH^4)AsO^4$, chauffé au rouge sombre, perd de l'eau et de l'ammoniaque et laisse un résidu de pararséniate de magnésium :

$$2Mg(AzH^4)AsO^4 = Mg^2As^2O^7 + H^2O + 2AzH^3.$$

Les métarséniates et les pararséniates, traités par l'eau, se transforment en arséniates ordinaires mono- et dimétalliques.

Digitized by Google

364. **Arséniates.** — Ces sels correspondent exactement aux orthophosphates avec lesquels ils sont isomorphes. On connaît des arséniates mono-, bi- et trimétalliques, exprimés par les formules

$$MH^2AsO^4,\ M^2HAsO^4 \text{ et } M^3AsO^4.$$

Les sels monométalliques, comme les orthophosphates correspondants, sont tous solubles dans l'eau et doués d'une réaction acide. Parmi les arséniates dimétalliques et trimétalliques, ou neutres et basiques, les sels alcalins sont seuls solubles dans l'eau, et ils présentent tous une réaction plus ou moins alcaline. Les arséniates dimétalliques de baryum, de strontium et de calcium sont insolubles dans l'eau, mais solubles en présence des sels ammoniacaux. On obtient la plupart des arséniates par double décomposition. Par suite de la tendance que présentent les métaux pesants à former des arséniates trimétalliques, la décomposition de leurs sels par les arséniates alcalins neutres est souvent accompagnée de la formation d'une liqueur acide, comme cela a lieu également pour les orthophosphates correspondants :

$$Na^2HAsO^4 + 3AgAzO^3 = Ag^3AsO^4 + 2NaAzO^3 + HAzO^3.$$

L'arséniate triargentique ainsi obtenu est un précipité rouge brique. L'arséniate de cuivre $CuHAsO^4$ est un précipité bleu pâle qui se forme d'une manière analogue. L'arséniate de plomb $Pb^3(AsO^4)^2$, obtenu également par double décomposition, est un précipité blanc. Chauffé sur un charbon, dans la flamme réductrice du chalumeau, il fond et répand l'odeur caractéristique des vapeurs d'arsenic. L'arséniate ammoniaco-magnésien $MgAzH^4AsO^4.6H^2O$ est un précipité cristallin, isomorphe avec le phosphate correspondant. On l'obtient en ajoutant de l'acide arsénique ou un arséniate à la solution ammoniacale d'un sel de magnésium. Les différents arséniates alcalins correspondent exactement aux phosphates respectifs, par leur eau de cristallisation et par leur forme cristalline. On les obtient en traitant les carbonates alcalins par l'acide arsénique, par voie humide ou par voie sèche ; ou encore, en faisant déflagrer de l'anhydride arsénieux avec de l'azotate de potassium ou de sodium.

[En faisant agir l'acide arsénique sur différents carbonates, M. Debray a obtenu des arséniates insolubles cristallisés, par exemple l'haidingérite $CaHAsO^4.H^2O$. De même, les arséniates alcalins donnent avec les solutions métalliques des précipités amorphes qui peuvent devenir peu à peu cristallins et qui ne diffèrent des phosphates correspondants

Digitized by Google

que par la température nécessaire pour les faire cristalliser, et par leur eau de cristallisation.]

Les arséniates naturels les mieux définis sont l'arséniate de plomb, ou mimetèse $Pb^5(AsO^4)^3Cl$, correspondant à la pyromorphite $Pb^5(PO^4)^3Fl$, l'haidingérite $CaHAsO^4.H^2O$; la pharmacolite $CaHAsO^4.2H^2O$; l'olivénite $Cu^5(AsO^4)^2.CuH^2O^2$; l'euchroïte $Cu^5(AsO^4)^2.CuH^2O^2.6H^2O$; l'aphanèse $Cu'^5AsO^4.H^2O$ (arséniate cuivreux); l'érinite $Cu'^5AsO^4.6H^2O$; le scorodite $Ffe^{vi}(AsO^4)^2.4H^2O$; la sidérétine $Ffe(AsO^4)^2.FfeH^2O^4.12H^2O$; le nickelocre $Ni^5(AsO^4)^2.8H^2O$ et l'érythrine $Co^5(AsO^4)^2.8H^2O$.

Lorsqu'on calcine les arséniates avec du charbon, ils donnent de l'arsenic métallique ou un arséniure. Comme règle générale, les arséniates trimétalliques résistent à la seule action de la chaleur rouge, tandis qu'à cette température la plupart des arséniates mono- ou bimétalliques se décomposent en donnant de l'oxygène et de l'anhydride arsénieux.

La solution des arséniates dans l'acide chlorhydrique étendu se comporte à l'égard de l'hydrogène sulfuré ou du thiosulfate de sodium comme une simple solution d'acide arsénique ; à moins pourtant que le métal de l'arséniate ne soit lui-même précipitable, et, dans ce cas, il se forme un sulfarséniate, comme l'indique la réaction :

$$Pb^5(AsO^4)^2 + 8H^2S = Pb^5(AsS^4)^2 + 8H^2O.$$

Les solutions des arséniates, acidulées d'acide azotique et additionnées de molybdate d'ammonium, donnent, surtout à une douce chaleur, un précipité jaune d'arsénio-molybdate d'ammonium.

Combinaisons de l'arsenic avec le soufre.

365. **Bisulfure d'arsenic.** — Symbole, As^2S^2. — Poids moléculaire, 214(*). — Ce sulfure, mieux connu sous le nom de réalgar, ne correspond à aucune combinaison oxygénée définie de l'arsenic. On peut l'envisager comme représentant le dérivé arsénié du sulfure d'azote Az^2S^2 ou AzS. On le rencontre dans la nature à l'état cristallisé, en prismes rhomboïdaux obliques d'un rouge orange. On peut le préparer artificiellement :

α. En fondant du soufre ou du trisulfure d'arsenic avec de l'arsenic métallique ; mais généralement on le prépare en chauffant du soufre avec de l'anhydride arsénieux :

$$S^7 + 2As^2O^3 = 3SO^2 + 2As^2S^2.$$

(*) Peut-être AsS = 107, car il correspond au sulfure d'azote et par conséquent à l'oxyde azotique (bioxyde d'azote) AzO. Voyez § 269.

Digitized by Google

β. Enfin, on l'obtient artificiellement par la calcination de la pyrite ou sulfure de fer avec la pyrite arsenicale :

$$2FeS^2 + 2FeAsS = 4FeS + As^2S^2.$$

Le réalgar cristallisé naturel est doué d'un aspect résineux ; il est plus ou moins transparent, se clive facilement ; sa cassure est conchoïde et irrégulière ; il laisse sur le papier des traces rouge orange. Sa densité varie entre 3,4 et 3,6.

Le réalgar obtenu artificiellement est rouge rubis, translucide, facilement fusible et se concrétant par le refroidissement en une masse cristalline. Celui du commerce constitue un corps rouge foncé, amorphe, opaque, généralement accompagné d'anhydride arsénieux. Chauffé à l'abri de l'air, il commence par fondre, puis se volatilise sans altération et se condense en un sublimé friable, rouge clair et translucide. Chauffé à l'air, il prend feu et brûle avec une flamme bleue en répandant des vapeurs d'anhydride sulfureux et arsénieux. Lorsqu'on le fait fuser avec du salpêtre, il produit une lumière blanche et brillante et laisse un résidu formé de sulfate et d'arséniate de potassium. Ce que l'on nomme le *feu indien* est un mélange de salpêtre, de soufre et de réalgar. Fondu avec du flux noir, le réalgar donne un sublimé d'arsenic métallique.

Le bisulfure d'arsenic est insoluble dans l'eau ; l'acide chlorhydrique l'attaque à peine. Chauffé avec de l'acide sulfurique concentré, il donne de l'eau, de l'acide sulfureux et de l'anhydride arsénieux. L'acide azotique et l'eau régale l'attaquent facilement et le transforment en acides sulfurique et arsénique. Finement pulvérisé, il se dissout en grande partie dans la potasse ou la soude caustiques ; néanmoins il y laisse un résidu insoluble auquel on attribue la formule $As^{12}S$. Les sulfures alcalins le dissolvent très-facilement en donnant des sulfosels à composition assez peu définie.

Les *hyposulfarsénites* de sodium et de potassium, résultant de la décomposition spontanée des solutions concentrées des sulfarsénites (*voy.* § 366), sont des poudres brunes insolubles ; celui de potassium est représenté par la formule K^2AsS^2 ou $(K^2S)^2.As^2S^2$ (?).

366. **Trisulfure d'arsenic**. — Symbole, As^2S^3. — Poids moléculaire, 246.

α. Cette combinaison, souvent désignée sous le nom d'acide sulfarsénieux ou d'orpiment, se rencontre dans la nature à l'état cristallisé, ayant la même forme cristalline que le réalgar. Ses cristaux, qui sont jaune clair, brillants et transparents, se clivent facilement en lamelles

Digitized by Google

flexibles. Sa densité est égale à 3,4-3,6. Il laisse des traces jaune orange.

β. On obtient le trisulfure d'arsenic pur en traitant une solution chlorhydrique d'anhydride arsénieux par un courant d'hydrogène sulfuré ; ainsi préparé, il se présente sous forme d'une poudre jaune, amorphe et brillante, qui devient plus foncée à chaud.

γ. On obtient un orpiment impur par la sublimation d'un mélange de soufre et d'anhydride arsénieux ; il constitue alors la couleur connue sous le nom de *jaune royal;* il renferme toujours une quantité notable d'anhydride arsénieux non décomposé :

$$S^9 + 2As^2O^3 + xAs^2O^3 = 3SO^2 + (2As^2S^3 + xAs^2O^3).$$

Le trisulfure d'arsenic est facilement fusible et se volatilise en vase clos, à une température élevée, sans décomposition. Chauffé à l'air, il brûle avec une flamme bleu pâle ; lorsqu'on le fait déflagrer avec du salpêtre, il laisse un résidu de sulfate et d'arséniate de potassium. Calciné dans un tube, avec un carbonate alcalin, il donne un miroir d'arsenic métallique et un résidu formé d'arséniate et de sulfarséniate alcalins ; mais si l'on ajoute du charbon ou du cyanure de potassium au mélange, tout l'arsenic, ou à peu près, se dégage à l'état de liberté. En présence des acides chlorhydrique, sulfurique, azotique et de l'eau régale, l'orpiment se comporte à peu près comme le réalgar.

Le trisulfure d'arsenic paraît être à peu près insoluble dans l'eau froide ; mais, récemment précipité, il se dissout en quantité notable dans l'eau bouillante, en produisant un dégagement d'hydrogène sulfuré et une solution jaune pâle qui est décomposée, dans les premiers temps, par l'acide chlorhydrique, en donnant un précipité jaune, mais qui, après une ébullition prolongée, résiste à l'action de cet acide. L'acide chlorhydrique étendu décompose pareillement à l'ébullition l'orpiment récemment précipité, en produisant un dégagement d'hydrogène sulfuré, mais moins facilement que l'eau pure. L'action qu'exerce l'eau sur le trisulfure d'arsenic concorde avec celle qu'exerce l'hydrogène sulfuré sur la solution aqueuse d'acide arsénieux. Lorsqu'on traite celle-ci par un courant d'hydrogène sulfuré, il ne s'y produit pas de précipité ; la liqueur se colore en jaune, sans contracter l'odeur de l'hydrogène sulfuré, à moins que ce dernier n'ait été employé en excès. Mais si l'on y ajoute quelques gouttes d'acide chlorhydrique, il se produit immédiatement un précipité de trisulfure d'arsenic. Une solution acidulée d'acide arsénieux, pourvu qu'elle soit très-étendue, ne laisse même pas précipiter tout l'arsenic lorsqu'on la traite par un excès d'hy-

Digitized by Google

drogène sulfuré, mais il se produit une solution d'un jaune pâle qui, exposée à l'air, laisse peu à peu dégager de l'hydrogène sulfuré, et déposer du trisulfure d'arsenic.

Le trisulfure d'arsenic paraît se combiner à l'hydrogène sulfuré, pour former l'acide sulfarsénique H^3AsS^3 et cette combinaison existe en solution dans la liqueur qu'on obtient en traitant de l'acide arsénieux aqueux par un excès d'hydrogène sulfuré. Le même sulfacide paraît se former lorsqu'on fait bouillir le trisulfure d'arsenic avec de l'eau, et rester en dissolution en même temps que l'acide arsénieux formé :

$$As^2S^3 + 3H^2O = H^3AsS^3 + H^3AsO^3.$$

Cette solution d'acide sulfarsénieux, soumise à une ébullition prolongée se décompose ensuite en acide arsénieux et hydrogène sulfuré ; l'acide chlorhydrique peut provoquer une décomposition analogue, en produisant de l'eau et du trisulfure d'arsenic.

Le sulfure arsénieux se dissout facilement dans les alcalis caustiques en produisant de l'arsénite et du sulfarsénite :

$$As^2S^3 + 4KHO = K^2HAsO^3 + K^2HAsS^3 + H^2O.$$

Par l'addition d'un acide, tout le trisulfure est de nouveau précipité, sans aucun dégagement d'hydrogène sulfuré :

$$K^2HAsO^3 + K^2HAsS^3 + 4HCl = 3H^2O + As^2S^3 + 4KCl.$$

Le trisulfure d'arsenic se dissout en quantité assez considérable dans les solutions bouillantes, moyennement concentrées, des carbonates alcalins. La liqueur filtrée laisse déposer une poudre brune par le refroidissement. On s'explique ce résultat en admettant qu'il se forme d'abord du sulfarsénite qui se décompose ensuite en hyposulfarsénite et en sulfarséniate ; le premier se précipite, le second reste en dissolution. Il ne serait pas impossible que le précipité brun eût une constitution analogue à celle du kermès (*voy.* § 387).

Le trisulfure d'arsenic récemment précipité se dissout dans une solution de sulfite acide de potassium. Si l'on porte cette liqueur à l'ébullition, il se dégage du gaz sulfureux et il se dépose du soufre, tandis que la liqueur retient en solution du thiosulfate et de l'arsénite de potassium (Bunsen) :

$$2As^2S^3 + 16KHSO^3 = 6K^2S^2O^3 + 4KH^2AsO^3 + 4H^2O + 7SO^2 + S^3.$$

La formation du trisulfure d'arsenic est une des réactions qui servent à

Digitized by Google

caractériser l'anhydride arsénieux. L'hydrogène sulfuré fait naître un précipité jaune dans une liqueur acide qui ne renferme que $\frac{1}{80000}$ d'anhydride arsénieux. Ce précipité est caractérisé par son insolubilité dans l'acide chlorhydrique et par sa solubilité dans le carbonate d'ammonium et dans le bisulfite de potassium ; ces propriétés le distinguent nettement des sulfures jaunes de cadmium et d'étain ainsi que du sulfure d'antimoine. En outre, le précipité de sulfure d'arsenic donne un sublimé d'arsenic métallique lorsqu'on le calcine avec du flux noir, et un résidu renfermant de l'arséniate de potassium lorsqu'on le fait détoner avec du salpêtre, arséniate reconnaissable au précipité rouge brique qu'il donne avec l'azotate d'argent.

367. **Sulfarsénites.** — A l'époque ou Berzelius s'occupait de l'histoire de ces combinaisons, les connaissances sur la constitution des arséniates et des phosphates auxquels il faut les rapporter, étaient extrêmement bornées, de sorte que les résultats alors obtenus doivent être soumis à de nouvelles interprétations. Dans les sulfarsénites des métaux monoatomiques, le rapport de l'arsenic au métal est comme 1 est à 1, comme 1 est à 2 et comme 1 atome est à 3 atomes, de sorte que les formules générales de ces sels sont, selon toute probabilité

$$MH^2AsS^3,\ M^2HAsS^3 \text{ et } M^3AsS^3.$$

Les sulfarsénites dimétalliques sont les mieux connus ; ceux des métaux alcalins et alcalino-terreux sont solubles dans l'eau et s'obtiennent le plus facilement par la dissolution du trisulfure d'arsenic dans les sulfhydrates :

$$As^2S^3 + 4KHS = 2K^2HAsS^3 + H^2S.$$

Les solutions de ces sels sont jaunes et possèdent une saveur amère et nauséabonde. On ne peut pas les concentrer sans qu'elles se décomposent ; cette décomposition donne naissance à un hyposulfarsénite brun insoluble et à un sulfarséniate soluble. Lorsqu'on ajoute de l'alcool à une solution aqueuse d'un sulfarsénite dimétallique, il se précipite, en général, un sulfarsénite trimétallique tandis qu'il reste un sulfarsénite monométallique en dissolution.

$$2K^2HAsS^3 = KH^2AsS^3 + K^3AsS^3$$

mais le sulfarsénite précipité ne tarde pas à se décomposer en sulfarséniate et hyposulfarsénite.

Digitized by Google

On prépare les sulfarsénites en précipitant les solutions métalliques par un sulfarsénite alcalin :

$$K^3HAsS^5 + CuCl^2 = 2KCl + CuHAsS^5.$$

On obtient en outre les sulfarsénites par la calcination à l'abri de l'air de certains sulfarséniates. Quelques-uns paraissent constituer des métasulfarsénites $KAsS^2$ ou $KH^2AsS^5 - H^2S$; d'autres ont la composition de parasulfarsénites $K^4As^2S^5$ ou $2K^3HAsS^5 - H^2S$.

La proustite est un sulfarsénite triargentique naturel Ag^3AsS^3. La tennantite est un sulfarsénite trimétallique de cuivre $Cu^3(AsS^3)^2$ dont une partie du cuivre est remplacée par du fer. Le cuivre gris est une variété de tennantite dont une partie du cuivre est remplacée par du zinc et du fer, et une partie de l'arsenic par de l'antimoine.

368. **Pentasulfure d'arsenic.** — Symbole, As^2S^5. — Poids moléculaire, 310. — On l'obtient en chauffant de l'orpiment avec du soufre ou en soumettant à la fusion le précipité produit par l'hydrogène sulfuré dans une solution d'acide arsénique. Lorsqu'on traite cette solution par l'hydrogène sulfuré, l'acide arsénique est d'abord réduit à l'état d'acide arsénieux, avec dépôt de soufre qui reste pendant quelque temps en suspension dans la liqueur :

$$H^3AsO^4 + H^2S = H^3AsO^3 + H^2O + S.$$

L'hydrogène sulfuré, continuant à agir, y produit alors un précipité de trisulfure, et ainsi de suite, de telle sorte que la séparation du soufre et du trisulfure d'arsenic se fait alternativement. Le produit final de la réaction présente la composition du pentasulfure d'arsenic, mais ce n'est en réalité qu'un mélange de soufre et d'orpiment qu'on peut séparer facilement par l'ammoniaque faible qui dissout l'orpiment et laisse le soufre. Le précipité qui se forme par l'addition d'un acide à la solution d'un sulfarséniate paraît de même n'être qu'un mélange de soufre et de trisulfure. Le pentasulfure d'arsenic est jaune, facilement fusible, et peut être sublimé, en vase clos, sans décomposition. Il se dissout aisément dans les hydrates et les sulfhydrates alcalins.

369. **Sulfarséniates.** — Ces sels sont monométalliques, dimétalliques et trimétalliques. Ils ont pour formules générales MH^2AsS^4, M^2HAsS^4 et M^3AsS^4. Les sulfarséniates donnent avec l'eau des solutions d'un jaune pâle; on les obtient par l'action directe de l'hydrogène sulfuré sur les arséniates correspondants :

$$Na^2HAsO^4 + 4H^2S = Na^2HAsS^4 + 4H^2O.$$

Digitized by Google

Lorsqu'on ajoute de l'alcool à la solution aqueuse d'un sulfarséniate dimétallique, on obtient un précipité de sulfarséniate trimétallique. On prépare le plus facilement les sulfarséniates alcalins trimétalliques en fondant un mélange d'orpiment, de soufre et d'hydrate ou de carbonate alcalin. Les sulfarséniates insolubles s'obtiennent par double décomposition :

$$Na^3AsS^4 + 3AgAzO^5 = Ag^3AsS^4 + 3NaAzO^5.$$

Les sulfarséniates alcalins sont jaune citron ; leur saveur très-amère rappelle celle des sulfures alcalins. Les sels trimétalliques sont confusément cristallins ; les sels mono- et dimétalliques sont amorphes. On peut chauffer au rouge, dans des vases clos, les sulfarséniates alcalins trimétalliques sans qu'ils se décomposent ; les sulfarséniates mono- et bimétalliques au contraire perdent du soufre et se transforment en méta- ou parasulfarsénites. Tous les acides, même l'acide carbonique, décomposent les sulfarséniates alcalins, en dégageant de l'hydrogène sulfuré. Par l'exposition à l'air, leurs solutions subissent une décomposition très-complexe. Le sulfarséniate d'argent ne se décompose pas au rouge ; celui de mercure se sublime sans altération. La plupart des autres sulfarséniates insolubles se décomposent par la calcination.

369. *a.* [**Séléniure d'arsenic.** — Symbole, As^2Se^3. — Poids moléculaire, 390. — Ce composé, correspondant au trisulfure d'arsenic, s'obtient par l'action de l'hydrogène sélénié sur une solution d'acide arsénieux acidulée d'acide chlorhydrique. Il forme une poudre brillante, jaune foncé, fusible à 200° en un liquide noir qui se concrète en une masse amorphe. Il est soluble dans l'acide azotique. Les alcalis le dissolvent en donnant une solution rouge brun.

Lorsqu'on fond ensemble équivalents égaux d'arsenic et de sélénium on obtient une masse amorphe noire, soluble à chaud dans la soude caustique et s'en déposant en lamelles bronzées brillantes, paraissant renfermer As^2Se^6 (?). (Uelsmann.)

Le tellure se combine également à l'arsenic en donnant des combinaisons cristallisables qui ont pour composition AsTe ou As^2Te^3 et As^2Te^5, correspondant au réalgar et à l'orpiment.]

IV. ANTIMOINE

370. L'antimoine existe dans la nature à l'état de liberté ou allié à d'autres métaux, par exemple l'argent et le nickel. Le trioxyde d'antimoine naturel Sb^2O^3 constitue la valentinite et les fleurs d'antimoine ;

Digitized by Google

tandis que l'ocre d'antimoine ou cervantite est du tétroxyde naturel Sb^2O^4. Mais le minerai d'antimoine le plus répandu est le trisulfure Sb^2S^3, connu sous les noms de stibine et d'antimoine gris. Il existe en outre dans la nature un grand nombre de sulfantimonites.

α. La méthode usitée en Angleterre pour l'extraction de l'antimoine est désignée sous le nom de méthode martiale. On retire par fusion le sulfure d'antimoine de sa gangue et l'on introduit des rognures de fer dans le sulfure en fusion ; le soufre du sulfure d'antimoine se combine au fer, en formant une scorie de sulfure de fer qui surnage l'antimoine fondu :

$$Sb^2S^3 + Fe^3 = 3FeS + Sb^2.$$

β. D'autrefois on réduit en poudre grossière le sulfure d'antimoine séparé de sa gangue et on le calcine dans un fourneau à réverbère. Par ce grillage, la majeure partie du soufre est brûlée et il reste un résidu formé principalement de trioxyde d'antimoine. On mélange ce résidu avec du charbon, de l'eau et du carbonate de sodium, de manière à en former une pâte que l'on calcine au rouge dans des creusets. L'antimoine, réduit par le charbon, fond et gagne la partie inférieure du creuset, tandis qu'il se forme une scorie formée en grande partie de sulfantimonite de sodium. Pendant le grillage du sulfure d'antimoine, une quantité considérable d'antimoine se volatilise avec le soufre et l'arsenic.

On peut, par la méthode suivante, purifier l'antimoine du commerce de tous les métaux qui l'accompagnent généralement, à l'exception du plomb. On le réduit en poudre et on le mélange dans un creuset de Hesse avec $\frac{1}{6}$ environ de son poids de carbonate de sodium et $\frac{1}{16}$ de sulfure d'antimoine. On réduit de nouveau en poudre le métal obtenu par la fusion du mélange et on le fond de nouveau en le mélangeant seulement à du carbonate de sodium ; on opère finalement une troisième fusion avec du carbonate de sodium auquel on ajoute un peu de salpêtre. Dans la première opération, le sulfure d'antimoine ajouté transforme en sulfures tous les métaux étrangers, sauf le plomb, sulfures qui sont solubles dans les scories ; par les opérations suivantes, l'arsenic est complétement enlevé par le carbonate alcalin, à l'état d'arséniate.

γ. Pour les usages du laboratoire, on peut préparer de l'antimoine pur en calcinant au rouge un mélange d'émétique et de carbonate alcalin, ou d'oxychlorure d'antimoine avec du flux noir ; on soumet le métal ainsi obtenu à une nouvelle fusion avec du carbonate de sodium additionné d'un peu de salpêtre.

On reconnaît souvent la présence de l'antimoine dans une combinai-

Digitized by Google

naison en chauffant celle-ci sur du charbon au chalumeau, avec du cyanure de potassium. Il se produit un globule métallique, en même temps qu'une fumée blanche qui se dépose en partie sur le charbon, y formant un enduit blanc bleuâtre. On constate que le globule métallique est bien de l'antimoine, à sa fragilité et en le traitant par l'acide azotique et par l'eau régale. En maintenant longtemps un globule d'antimoine dans la flamme du chalumeau, il peut disparaître en totalité.

371. L'antimoine est un métal très-cassant, doué d'un grand éclat métallique ; il est blanc bleuâtre. Sa structure est cristalline et lamelleuse. On le trouve cristallisé en rhomboèdres isomorphes avec ceux d'arsenic. Si l'on fond de l'antimoine dans un creuset et qu'on le laisse refroidir lentement jusqu'à ce que sa surface se soit solidifiée, on peut, en perçant la croûte ainsi formée et décantant l'antimoine resté liquide, obtenir des rhomboèdres très-bien formés. La grande tendance à cristalliser que manifeste l'antimoine se reconnaît très-bien lorsqu'on examine les lingots d'antimoine du commerce ; ceux-ci présentent à leur surface de belles configurations ayant la forme d'étoiles ou de feuilles de fougère. L'antimoine a pour densité 6,6 à 6,85 ; c'est un conducteur médiocre de la chaleur et de l'électricité. Il fond à 450° ; au rouge blanc il peut être distillé, quoique difficilement, dans un courant d'hydrogène ; il émet néanmoins déjà des vapeurs à une forte chaleur rouge.

Il n'est pas sensiblement attaqué, à la température ordinaire, par l'exposition à l'air sec ou humide, mais à la température de sa fusion, il s'oxyde rapidement. Chauffé au rouge et exposé à l'air, il s'enflamme et brûle, s'il est suffisamment pur, avec un grand éclat en répandant d'épaisses fumées blanches, inodores, de trioxyde d'antimoine. L'antimoine pulvérisé s'enflamme lorsqu'on le projette dans une atmosphère de chlore ; il se combine également avec énergie au brome et à l'iode. Traité par l'acide azotique, il s'oxyde facilement en produisant un oxyde insoluble qui est, selon la concentration de l'acide, du pentoxyde d'antimoine ou un oxyde intermédiaire. Il n'est pas attaqué par l'acide sulfurique étendu, et à peine, à froid, par l'acide concentré, mais à chaud, ce dernier le transforme en sulfate d'antimoine, en même temps qu'il se dégage de l'acide sulfureux.

L'acide chlorhydrique ne l'attaque pas s'il est en morceaux compactes, mais s'il est pulvérisé, cet acide le dissout à l'ébullition, en produisant un dégagement d'hydrogène. Il se dissout facilement dans l'acide chlorhydrique additionné d'un peu d'acide azotique, en produisant du trichlorure d'antimoine qui, lorsque l'excès d'acide a été chassé, donne un précipité blanc avec l'eau. L'antimoine pulvérisé se dissout également

Digitized by Google

avec facilité dans les polysulfures alcalins en produisant des sulfantimonites ou des sulfantimoniates.

Lorsqu'on soumet à l'électrolyse une solution étendue d'antimoine, ce métal se sépare au pôle négatif à l'état cristallisé. L'antimoine qui se dépose ainsi est généralement d'un gris d'argent, dur, d'une structure cristalline radiée, sa surface est lisse, sa densité égale à 6,6 environ. Mais M. Gore a fait voir que, dans certaines circonstances, l'antimoine déposé d'une solution concentrée se présente sous forme d'une masse amorphe, gris d'acier foncé, à surface mamelonnée et lisse, relativement molle, à cassure brillante et amorphe, et d'une densité variant entre 5,74 et 5,83. D'après M. Gore, cet antimoine amorphe s'obtient facilement par l'électrolyse d'une dissolution de 1 partie d'émétique dans 4 parties de chlorure d'antimoine du commerce ; mais on peut encore l'obtenir avec beaucoup d'autres solutions. L'électrolyse peut être produite par deux ou trois éléments de Smee ; néanmoins la force du courant peut varier dans des limites assez étendues. L'antimoine amorphe de Gore renferme toujours 5 à 6 pour 100 de chlorure d'antimoine et des traces d'acide chlorhydrique. L'on ne sait, si ces composés y sont mélangés mécaniquement ou non. Lorsqu'on chauffe doucement l'antimoine amorphe ou qu'on lui fait subir un choc brusque, il éprouve une transformation moléculaire remarquable, accompagnée d'un dégagement de chaleur tel que la température s'élève de 15° à 230° et même au-dessus, en même temps qu'il se produit des vapeurs de chlorure d'antimoine. Le métal ainsi modifié se rapproche par sa structure, sa densité et sa couleur de l'antimoine cristallisé. En broyant doucement de l'antimoine amorphe sous de l'eau à 0°, on peut le réduire en poudre et cette poudre éprouve la même modification qu'à l'état compacte, lorsqu'on la chauffe ou qu'on lui fait subir un choc. La chaleur spécifique de l'antimoine amorphe non modifié a été trouvée par M. Gore égale à 0,0631, tandis qu'elle n'est plus égale qu'à 0,0543 lorsqu'il a dégagé de la chaleur en se modifiant par le choc.

Stibamine.

Symbole, H^3Sb. — Poids moléculaire, 123.

372. Ce gaz, désigné plus souvent sous le nom d'hydrogène antimonié, n'est pas, jusqu'à présent, connu à l'état de pureté ; il est toujours mélangé de quantités variables d'hydrogène libre. La meilleure manière de l'obtenir consiste à dissoudre un alliage d'antimoine et d'un grand excès de zinc dans de l'acide chlorhydrique ou sulfurique étendu.

$$Zn^3Sb^2 + 6HCl = 2H^3Sb + 3ZnCl^2.$$

Digitized by Google

L'hydrogène naissant, surtout lorsqu'il est produit par l'action du zinc sur l'acide sulfurique étendu, décompose presque toutes les solutions antimoniées, en en précipitant une partie de l'antimoine à l'état métallique, tandis qu'une autre portion s'unit à l'hydrogène pour former de la stibamine.

[D'après M. Humpert, on obtient l'hydrogène antimonié le plus pur en traitant une solution concentrée de trichlorure d'antimoine par l'amalgame de sodium.]

L'hydrogène arsénié est un gaz incolore, insoluble dans l'eau, sans odeur s'il est exempt d'hydrogène arsénié. Il se décompose au-dessous du rouge en hydrogène et antimoine. Il brûle à l'air avec une flamme bleuâtre qui répand d'abondantes fumées blanches d'oxyde d'antimoine. Lorsque cette combustion est incomplète, comme lorsqu'on écrase la flamme avec une plaque de porcelaine, l'hydrogène seul brûle et l'antimoine se dépose à l'état métallique, formant sur la plaque une tache noire. Si l'on dirige un courant d'hydrogène antimonié à travers une solution d'azotate d'argent, on produit un précipité d'antimoniure d'argent, tandis que le précipité produit par l'hydrogène arsénié est de l'argent métallique (§ 345).

$$H^3Sb + 3AgAzO^3 = 3HAzO^3 + Ag^3Sb.$$

La composition de l'hydrogène antimonié a été déduite de celle de cet antimoniure d'argent. Si l'on dirige le gaz dans de l'acide azotique concentré, il se forme un précipité blanc de pentoxyde d'antimoine.

La stibamine peut être considérée comme le type d'un grand nombre de combinaisons antimoniées; par exemple les antimoniures métalliques, comme ceux d'argent et de zinc Ag^3Sb, Zn^3Sb^2; les dérivés haloïdes tels que le trichlorure et le tribromure Cl^3Sb, Br^3Sb et les dérivés organiques à radicaux d'alcool, le stibéthyle et le stibamyle, par exemple $(Et)^3Sb$, $(Am)^3Sb$.

373. Les propriétés de l'hydrogène antimonié et son mode de production permettent d'employer la méthode de Marsh à la recherche de l'antimoine, aussi bien qu'à celle de l'arsenic. Dans certaines circonstances pourtant, qui ne sont pas encore bien déterminées, il peut arriver que tout l'antimoine contenu dans une solution qu'on introduit dans l'appareil de Marsh, se dépose à l'état métallique sur le zinc, sans qu'il se forme la moindre trace d'hydrogène antimonié.

Les taches d'antimoine qu'on obtient en écrasant avec une plaque de verre ou de porcelaine la flamme de l'hydrogène antimonié sont caractérisées : α. par l'absence d'éclat métallique; β. par leur couleur qui est celle du noir de fumée; γ. par leur fixité au rouge; δ. par leur

Digitized by Google

insolubilité dans le chlorure de chaux ; ε. par la facilité avec laquelle elles se dissolvent dans le polysulfure d'ammonium et par le résidu jaune orange que laisse cette solution lorsqu'on l'évapore à siccité ; ζ. enfin, traitées par l'eau régale, elles donnent, après évaporation, un résidu qui ne donne pas de précipité rouge lorsqu'on le traite par l'azotate d'argent (§347). Traitées par l'acide azotique à chaud, elles laissent un résidu blanc d'oxyde d'antimoine qui donne un précipité noir lorsqu'on le traite par l'azotate d'argent ammoniacal.

Les anneaux d'antimoine obtenus en chauffant un tube traversé par un courant d'hydrogène antimonié sont caractérisés par la place qu'ils occupent dans le tube ; ils se forment exactement dans la portion chauffée, ils ne sont pas volatils ; enfin, traités par l'acide azotique, ils ne donnent ni acide arsénieux ni acide arsénique. On coupe la portion du tube dans laquelle s'est formé l'anneau et on la chauffe avec une solution légèrement alcaline de permanganate de potassium ; il se forme ainsi une solution d'antimoniate de potassium. On filtre, on additionne d'acide chlorhydrique et on traite la solution par l'hydrogène sulfuré ; il se forme un précipité jaune orange de sulfure d'antimoine qu'on peut encore soumettre à de nouveaux essais. On peut remplacer l'appareil de Marsh par l'électrolyse, dans la recherche de l'antimoine par la production d'hydrogène antimonié. Mais, même par l'emploi de plusieurs éléments de Grove, une partie seulement de l'antimoine se transforme en stibamine, l'autre portion se dépose à l'état métallique au pôle négatif de la pile. M. Bloxam a fait la remarque que lorsqu'on soumet à l'électrolyse un mélange renfermant à la fois de l'antimoine et de l'arsenic, préalablement oxydé par un mélange d'acide chlorhydrique et de chlorate de potassium, puis évaporé, l'acide antimonique seul est réduit à l'état de stibamine, tandis que l'acide arsénique n'est pas décomposé. Mais si l'on ajoute de l'hydrogène sulfuré à la solution, la production de la stibamine n'a plus lieu, par suite de la formation du sulfure d'antimoine, tandis que l'excès d'hydrogène sulfuré réduit peu à peu l'acide arsénique à l'état d'acide arsénieux qui est décomposé immédiatement par le courant, avec formation d'hydrogène arsénié. Enfin, si l'on traite par un excès d'hydrogène sulfuré un mélange d'acides antimonique et arsénique et qu'on introduit la liqueur filtrée dans l'appareil de Marsh, il se forme de l'hydrogène arsénié exempt d'hydrogène antimonié.

Antimoniures.

374. L'antimoine se combine à la plupart des autres métaux, y compris les métaux alcalins, pour former des alliages métalliques. On ne connait

Digitized by Google

que peu d'antimoniures naturels. Quelques-uns se forment en vertu de réactions chimiques, mais le plus grand nombre s'obtient directement en fondant l'antimoine avec le métal. La plupart des antimoniures à composition définie sont dimétalliques ou trimétalliques. Les combinaisons de l'antimoine avec 3 équivalents de métal peuvent être considérées comme des dérivés de la stibamine dont l'hydrogène est remplacé par du métal. Ainsi, l'on connaît un antimoniure de zinc Zn^3Sb^2 qu'on obtient en fondant ensemble du zinc et de l'antimoine dans le rapport indiqué par la formule; il cristallise en longs prismes rhomboïdaux droits; l'eau bouillante le décompose rapidement avec dégagement d'hydrogène. (Cooke.) L'antimoniure d'argent Ag^3Sb s'obtient, comme on l'a vu, par l'action de l'hydrogène antimonié sur une solution d'azotate d'argent; on peut obtenir de même des antimoniures de mercure, de cuivre, etc. On connaît un antimoniure d'argent naturel, la discrasite, qui a pour composition Ag^6Sb ou $(Ag^2)^3Sb$. Comme antimoniures à 2 équivalents de métal, on connaît un antimoniure naturel de nickel, la breithauptite Ni″Sb, qui se présente en lames hexagonales et qu'on a pu reproduire artificiellement. On obtient, par fusion directe, un autre antimoniure de zinc Zn″Sb, cristallisé en grandes tables rhomboïdales, et décomposant l'eau bouillante, quoique plus lentement que la combinaison Zn^3Sb^2. Il existe une discrasite qui renferme Ag^4Sb ou $(Ag^2)^2Sb$.

L'antimoine augmente la dureté de presque tous les métaux pesants auxquels on l'allie, et les rend cassants. Les caractères d'imprimerie sont un alliage de plomb et d'antimoine, renfermant généralement 20 pour 100 d'antimoine; on y ajoute quelquefois de petites quantités d'étain et de bismuth. Cet alliage se dilate considérablement en se solidifiant; il n'est ni trop mou ni trop cassant. On fait usage quelquefois, pour les coussinets des machines, d'un alliage d'antimoine et d'étain, ou d'étain et de plomb, et quelquefois de petites quantités d'autres métaux. On a donné le nom de métal anglais à différents alliages; quelques-uns sont formés d'étain allié à 10 pour 100 environ d'antimoine; d'autres renferment de l'antimoine, de l'étain, du cuivre, du plomb et du bismuth en quantités à peu près égales.

Combinaisons haloïdes de l'antimoine.

375. **Trichlorure d'antimoine.** — Symbole, Cl^3Sb. — Poids moléculaire, 226,5. — Densité de vapeur, 113,25. □□.

L'antimoine se combine directement au chlore, pour former du trichlorure ou du pentachlorure.

α. On obtient le trichlorure d'antimoine en faisant passer lentement

Digitized by Google

un courant de chlore sec à travers un tube renfermant un excès d'antimoine pulvérisé ou de sulfure d'antimoine que l'on chauffe. Dans ce dernier cas, le produit doit être maintenu pendant quelque temps à une douce température, pour volatiliser le chlorure de soufre formé en même temps.

β. On dissout le sulfure d'antimoine dans de l'acide chlorhydrique bouillant ou de l'antimoine métallique dans de l'acide chlorhydrique additionné d'un peu d'acide azotique, et l'on distille le produit obtenu, après avoir concentré la liqueur à consistance visqueuse.

γ. On chauffe de l'antimoine ou du sulfure d'antimoine avec du sublimé corrosif (chlorure mercurique) ; il se forme du trichlorure d'antimoine d'après les réactions suivantes :

$$Sb^2 + 2HgCl^2 = Cl^3Sb + HgSb + HgCl$$
$$Sb^2S^3 + 3HgCl^2 = 2Cl^3Sb + 3HgS.$$

δ. On prépare quelquefois ce trichlorure en distillant du sulfate d'antimoine avec du chlorure de sodium :

$$Sb^2(SO^4)^3 + 6NaCl = 2Cl^3Sb + 3Na^2SO^4.$$

Le trichlorure d'antimoine, à la température ordinaire, est un composé jaunâtre, translucide ; sa consistance butyreuse lui avait fait donner autrefois le nom de beurre d'antimoine. Il fond à 72° et bout à 223°. Il fume faiblement à l'air. Lorsqu'on le fait bouillir avec de l'acide chlorhydrique, il distille en quantité notable avec les vapeurs acides. Il se dissout sans décomposition dans l'acide chlorhydrique ainsi que dans une petite quantité d'eau, mais un excès d'eau le décompose en produisant de l'acide chlorhydrique et un précipité blanc d'oxychlorure d'antimoine SbClO ou chlorure d'antimonyle (SbO)Cl (Péligot) :

$$SbCl^3 + H^2O = SbClO + 2HCl.$$

Cet oxychlorure est aisément fusible et il se concrète par le refroidissement en une masse cristalline translucide. Sous l'influence d'une plus grande quantité d'eau, surtout à chaud, il se décompose peu à peu, en donnant une combinaison plus basique qui était connue autrefois sous le nom de poudre d'Algaroth. Le trichlorure d'antimoine s'unit directement au gaz ammoniac pour former le composé $AzH^3.SbCl^3$; il s'unit également aux chlorures d'ammonium et des métaux alcalins, en formant des sels doubles cristallisables.

[Le trichlorure d'antimoine dissout le sulfure d'antimoine en formant

Digitized by Google

plusieurs combinaisons dont la mieux caractérisée a pour composition $SbClS.3Sb^2Cl^2$; on obtient une combinaison analogue en remplaçant le sulfure par de l'oxyde d'antimoine.]

376. **Pentachlorure d'antimoine.** — Symbole, $SbCl^5$. — Poids moléculaire, 297,5. — Cette combinaison se forme, avec production de lumière, lorsque l'on projette de l'antimoine en poudre dans un flacon de chlore gazeux. On la prépare généralement en faisant passer un courant rapide de chlore sec sur de l'antimoine grossièrement pulvérisé ou sur du trichlorure d'antimoine. Le pentachlorure d'antimoine forme un liquide jaune, fumant, se prenant à 0° en une masse cristalline. La distillation le décompose en partie en chlore et trichlorure ; cette propriété fait employer le pentachlorure d'antimoine pour la préparation d'autres chlorures. Ainsi, lorsqu'on fait passer du gaz éthylène C^2H^4 à travers du pentachlorure bouillant, il se transforme en liqueur des Hollandais $C^2H^4Cl^2$. Traité par une petite quantité d'eau, il donne des cristaux blancs, déliquescents, constituant probablement un oxychlorure Cl^5SbO, correspondant à l'oxychlorure de phosphore Cl^5PO une plus grande quantité d'eau le décompose en acide antimonique et acide chlorhydrique. Il absorbe l'hydrogène sulfuré, à la température ordinaire, en formant une masse cristalline blanche de sulfochlorure d'antimoine Cl^5SbS.

[D'après M. R. Weber les cristaux résultant de l'action d'une petite quantité d'eau sur le pentachlorure d'antimoine sont un hydrate $SbCl^5.4H^2O$. — Le pentachlorure d'antimoine se combine au pentachlorure de phosphore, formant une masse spongieuse, infusible, très-déliquescente $SbCl^5.PCl^5$. Il se combine aussi à l'oxychlorure de phosphore en donnant une substance cristalline $SbCl^5.POCl^5$. Enfin, il forme des combinaisons avec le chlorure de sélénium, $SbCl^5.SeCl^4$ et avec le chlorure de soufre $SbCl^5.SCl^4$. La première est une poudre jaunâtre déliquescente.

Le gaz ammoniac se combine au pentachlorure d'antimoine en formant des composés qui renferment 3 ou 4 molécules AzH^3 pour une molécule $SbCl^5$. (Dehérain.)]

377. **Tribromure d'antimoine.** — Symbole, $SbBr^3$. — Poids moléculaire, 360. — L'antimoine pulvérisé s'enflamme lorsqu'on le projette dans la vapeur de brome, et donne du tribromure d'antimoine. On prépare généralement ce composé en ajoutant peu à peu de l'antimoine en poudre à du brome liquide, dans une cornue, et agitant à chaque addition. Le tribromure d'arsenic se présente en aiguilles blanches déliquescentes, fusibles à 90° et bouillant à 270°. L'eau le décompose en produisant de l'oxybromure d'antimoine SbBrO.

Digitized by Google

377 a. **Triiodure d'antimoine.** — SYMBOLE, SbI^3. — POIDS MOLÉCULAIRE, 501. — On obtient cette combinaison en broyant de l'antimoine avec de l'iode. C'est un corps brun rouge, cristallin et déliquescent. Il est fusible et volatil sans décomposition. L'eau le décompose en produisant de l'oxyiodure SbIO. L'hydrogène sulfuré le décompose pareillement en formant du sulfo-iodure SbIS. (Schneider.)

[L'iodure d'antimoine cristallise en lames hexagonales; il est soluble dans le sulfure de carbone et forme des beaux sels doubles avec les iodures alcalins; par exemple l'iodure antimonio-potassique $3KI.2SbI^3.3H^2O$ et les combinaisons ammoniacales $3AzH^4I,4SbI^3.9H^2O$ et $4AzH^4I.SbI^3+3H^2O$. La combinaison barytique renferme $BaI^2.SbI^3.9H^2O$. Ces sels sont décomposés par l'eau et par le sulfure de carbone. (Schæffer.)]

On connaît une combinaison d'antimoine et de fluor, le *trifluorure* Fl^3Sb qu'on obtient en dissolvant le trioxyde d'antimoine dans l'acide fluorhydrique. Il forme des cristaux incolores, solubles dans l'eau sans décomposition.

Combinaisons oxygénées de l'antimoine.

378. **Trioxyde d'antimoine.** — SYMBOLE, Sb^2O^3. — POIDS MOLÉCULAIRE, 288.

α. L'oxyde d'antimoine constitue un minéral assez rare, la valentinite, se présentant en prismes blancs, brillants, appartenant au système du prisme rectangulaire droit. Sa densité est égale à 5,56 et sa dureté est placée entre les nombres 2,5 et 3,0. On a rencontré le même composé cristallisé en octaèdres réguliers; sous cette forme, il porte le nom de sénarmontite.

β. Le trioxyde d'antimoine se forme par la combustion de l'antimoine à l'air. Si l'on calcine au rouge de l'antimoine dans un creuset incomplétement fermé, il se forme de l'oxyde d'antimoine qui se dépose généralement en cristaux prismatiques sur les parois du creuset. C'est ce que l'on appelle les fleurs argentines d'antimoine. Quelquefois pourtant, lorsque le métal est porté à une température assez élevée pour commencer à brûler, et lorsqu'on laisse ensuite refroidir lentement, les cristaux qui se déposent sont des octaèdres réguliers mélangés d'aiguilles prismatiques.

γ. Une méthode facile de préparation de l'oxyde antimonieux consiste à verser dans une solution bouillante de carbonate de sodium une solution chlorhydrique de trichlorure d'antimoine obtenue en dissolvant le sulfure d'antimoine dans l'acide chlorhydrique et étendant

Digitized by Google

d'un peu d'eau ; l'oxyde d'antimoine se sépare ainsi à l'état d'une poudre cristalline. On peut décomposer de même le trisulfate d'antimoine par le carbonate de sodium.

[La poudre cristalline ainsi obtenue est prismatique ; on obtient au contraire des octaèdres lorsqu'on substitue de l'eau bouillante au carbonate de sodium ; il en est de même de celui qui se dépose par le refroidissement de sa solution dans la potasse bouillante. (Mitscherlich.) La poudre d'Algaroth humide se transforme peu à peu, d'après M. Pasteur, en cristaux octaédriques, à la température ordinaire; lorsque, au contraire, on traite la poudre d'Algaroth par de l'eau à 150° elle se transforme en prismes. (Debray.)]

L'oxyde antimonieux forme une masse cristalline blanche ou grisâtre. Il est isodimorphe avec l'anhydride arsénieux, mais la forme habituelle de l'un constitue la forme exceptionnelle de l'autre. Lorsqu'on le chauffe il devient momentanément jaune. Il fond au rouge et peut être volatilisé en vase clos, à une température plus élevée, en donnant un sublimé de cristaux prismatiques. Chauffé au rouge au contact de l'air, il se transforme en tétroxyde d'antimoine, en brûlant comme de l'amadou. Calciné dans un courant d'hydrogène, ou bien avec du charbon, du flux noir, etc., il est facilement réduit à l'état métallique. Le trioxyde d'antimoine est soluble, en très-petite quantité, dans l'eau, mais il se dissout facilement dans l'acide chlorhydrique, en donnant une solution claire, pourvu toutefois qu'il ne soit pas mélangé de tétroxyde d'antimoine. Il se dissout également bien dans une solution aqueuse d'acide tartrique et encore plus facilement dans une solution de crème de tartre, ou tartrate acide de potassium. Il est insoluble dans l'acide azotique ordinaire, mais il se dissout dans l'acide sulfurique fumant, d'où il se dépose en écailles brillantes, anhydres, de trisulfate d'antimoine.

379. **Hydrate ou acide antimonieux.** — SYMBOLE, $HSbO^2$. — POIDS MOLÉCULAIRE, 153. — L'hydrate normal de l'oxyde antimonieux H^3SbO^3 n'est pas connu. On obtient le métahydrate ou monohydrate en ajoutant une solution de trichlorure d'antimoine à une solution froide, ou seulement légèrement chauffée, de carbonate de sodium. A l'ébullition, il perd de l'eau et se transforme en trioxyde :

$$2HSbO^2 - H^2O = Sb^2O^3.$$

Cet hydrate se dissout aisément dans la potasse ou la soude caustiques; en formant des antimonites très-instables. (D'après M. Terreil; le kermès (§ 387) contient de l'antimonite de sodium $NaSbO^2,3H^2O$ et

Digitized by Google

$NaSbO^2.Sb^2O^3.H^2O$ à l'état de mélange.) Par l'ébullition, ou par l'évaporation, ces antimonites se décomposent en donnant des cristaux prismatiques de trioxyde d'antimoine. D'après Mitscherlich, le trioxyde d'antimoine se dépose en octaèdres par l'ébullition de sa solution dans la soude caustique.

380. Les caractères de l'oxyde d'antimoine et de son hydrate sont plutôt basiques qu'acides. Dans les antimonites, à la vérité, il joue le rôle d'acide, mais ces combinaisons sont très-mal définies et très-instables. Il existe deux espèces de sels antimonieux : les uns qui renferment de l'antimoine Sb‴, substitué à 3 atomes d'hydrogène ; les autres, dans lesquels 1 atome seulement d'hydrogène est remplacé par 1 groupe antimonyle (SbO)′, comme le montre la composition des chlorures et des tartrates doubles suivants (*) :

Acide chlorhydrique.	HCl	$(SbO)Cl$	Chlorure d'antimonyle.
idem triplé.	H^5Cl^5	$SbCl^5$	Trichlorure d'antimoine.
Tartrate acide de potassium.	$C^4H^5KO^6$	$C^4H^4(SbO)'KO^6$	Émétique basique.
Idem + acide tartrique. . .	$C^8H^{11}KO^{12}$	$C^8H^8Sb'''KO^{12}$	Émétique neutre.
Oxalate acide de potassium. .	C^2HKO^4	$C^2(SbO)'KO^4$	Oxalate antimonio-potassique.
Molécule triple d'acide sulfurique.	$H^6S^5O^{12}$	$Sb''^2S^5O^{12}$	Sulfate d'antimoine.

Les sels d'antimoine sont, en général, incolores ; chauffés sur le charbon, au chalumeau, ils donnent un enduit abondant blanc et un globule métallique. Les sels normaux d'antimoine, c'est-à-dire ceux dans lesquels Sb‴ prend la place de H^3, sont ou insolubles ou décomposables par l'eau avec formation d'une combinaison basique insoluble. Les solutions acides des sels d'antimoine, à moins qu'elles ne soient très-acides, sont également décomposées par l'eau, avec formation d'un précipité blanc.

La formation de ces précipités est empêchée par la présence de l'acide tartrique, de l'acide citrique et quelques autres acides végétaux ; ces acides, en outre, dissolvent les précipités formés. Les précipités qu'occasionne l'eau dans les sels d'antimoine se distinguent de ceux que donnent les sels de bismuth par leur solubilité dans l'acide tartrique,

(*) L'atomicité ou l'équivalence d'un radical simple ou composé diminue par la juxtaposition d'un autre radical, de nature électro-chimique différente, et cette diminution est proportionnelle à l'atomicité de chacun des radicaux. C'est là une loi générale et, dans le fait, parfaitement concevable et qui saute aux yeux. Ainsi, l'antimoine Sb‴ est triatomique; mais il devient monoatomique lorsqu'il se combine à O″, parce que les deux tiers de son atomicité basique sont satisfaits par l'atome bi-équivalent de l'oxygène.

(*Note de l'auteur.*).

Digitized by Google

ainsi que par l'action de l'hydrogène sulfuré qui précipite les premiers en jaune orange, et les seconds en noir. L'hydrogène sulfuré donne, avec tous les sels acides d'antimoine, un précipité jaune orange de sulfure d'antimoine insoluble dans l'acide chlorhydrique étendu, dans le carbonate d'ammonium et dans le sulfite acide de potassium; ce précipité se dissout par contre dans l'acide chlorhydrique concentré et chaud, dans les alcalis caustiques, dans les sulfures et sulfhydrates, ainsi que dans les solutions bouillantes des carbonates alcalins. Les métaux basiques zinc, cadmium, fer, cuivre et étain, précipitent, à l'état métallique, l'antimoine de ses dissolutions acides, les deux premiers surtout; il y a, en outre, production d'hydrogène antimonié (voy. § 573). Une lame d'étain que l'on plonge dans la solution acidulée d'un sel d'antimoine se recouvre très-rapidement d'une couche noire d'antimoine métallique. Lorsqu'on chauffe du cuivre métallique avec une solution, même très-étendue, d'un sel d'antimoine additionné d'acide chlorhydrique, il se recouvre bientôt d'une couche violacée brillante d'antimoniure de cuivre. Le cuivre recouvert de cette couche se distingue très-facilement de celui qui est recouvert d'arséniure de cuivre en ce que, séché et chauffé dans un tube, il ne donne pas de sublimé du tout, ou seulement un enduit blanc amorphe. Si l'on traite l'antimoniure de cuivre par une solution alcaline étendue de permanganate de potassium, l'antimoine se dissout à l'état d'antimoniate de potassium. Si la couche antimoniée qui recouvre le cuivre est faible, il suffit pour la dissoudre de chauffer pendant quelque temps le cuivre dans de la potasse caustique faible, en l'exposant de temps en temps à l'air. (Watson.)

L'une ou l'autre de ces solutions alcalines donnent, après avoir été additionnées d'un excès d'acide chlorhydrique, un précipité jaune orange par l'hydrogène sulfuré, précipité qui, redissous dans l'acide chlorhydrique, peut servir à caractériser l'antimoine par les réactifs ordinaires de ce métal. Cette méthode se prête très-facilement à la recherche de l'antimoine dans des mélanges organiques, dans les cas d'empoisonnement, par exemple. Les solutions acides des sels d'antimoine réduisent lentement le trichlorure d'or, en mettant de l'or métallique en liberté. Le chlorure d'or et même l'azotate d'argent donnent immédiatement, dans les solutions alcalines des sels antimonieux, c'est-à-dire, dans les solutions des antimonites, un précipité noir insoluble dans l'ammoniaque.

381. **Tétroxyde ou peroxyde d'antimoine.** — SYMBOLE, Sb^2O^4. — POIDS MOLÉCULAIRE, 304.

α. Cet oxyde est connu à l'état naturel sous le nom de cervantite;

Digitized by Google

on le rencontre en masses ou en aiguilles isolées ; il est blanc jaunâtre, d'un aspect gras ; sa densité est égale à 4,08 (?).

β. On l'obtient artificiellement par la calcination du pentoxyde Sb^2O^5 en vase clos, ou par le grillage du trioxyde à l'air ; ou encore, en traitant l'antimoine pulvérisé par de l'acide azotique en excès et calcinant le résidu. C'est une poudre d'un blanc jaunâtre devenant momentanément jaune quand on la chauffe ; d'une densité égale à 6,69. Il est infusible et sa composition ne se modifie pas par la calcination. Il se décompose pourtant facilement, dans d'autres circonstances, en trioxyde et protoxyde d'antimoine ou en donnant des produits correspondants :

$$2Sb^2O^4 = Sb^2O^3 + Sb^2O^5.$$

Ainsi, il se dissout assez facilement dans l'acide chlorhydrique, et la solution est décomposée par un grand excès d'eau, en donnant un précipité d'oxyde antimonieux ou d'oxychlorure d'antimoine, tandis qu'il reste du pentachlorure en dissolution. Lorsqu'on fond le tétroxyde d'antimoine avec de l'hydrate de potassium, et qu'on lave à l'eau froide le produit de la réaction, il reste un résidu qui est un sel double d'antimonite et d'antimoniate de potassium $K^2Sb^2O^5$ ou $KSbO^2.KSbO^3$ qu'on peut dissoudre dans l'eau bouillante et qui se dépose de nouveau par l'évaporation en une masse amorphe jaune.

On rencontre dans la nature quelques sels doubles analogues, la roméine, par exemple, $CaSb^2O^5$ (?). M. Fremy met en doute l'existence de semblables combinaisons ; mais il est à remarquer qu'on a obtenu des combinaisons nitrées analogues, par exemple la combinaison cobaltique $CoAz^2O^5$. Le tétroxyde d'antimoine est peu soluble dans l'eau, à laquelle il communique pourtant une réaction acide.

On obtient l'hydrate $H^2Sb^2O^5 = H^2O.Sb^2O^4$ à l'état d'un précipité blanc, lorsqu'on décompose par un acide le sel de potassium précédent. C'est probablement la même combinaison qui a été obtenue en aiguilles cristallines brillantes, par une évaporation lente d'une solution chlorhydrique de tétroxyde d'antimoine.

382. **Pentoxyde d'antimoine ou anhydride antimonique.** — Symbole, Sb^2O^5. — Poids moléculaire, 320. — Cet oxyde, qui est l'anhydride antimonique, se forme par une calcination ménagée de son hydrate ; c'est une poudre jaunâtre, insoluble dans l'eau et dans les acides ; sa densité est égale à 6,6. Chauffé au rouge, il perd de l'oxygène en se transformant en tétroxyde. Fondu avec du carbonate de potassium, il produit de l'antimoniate de potassium, avec dégagement d'anhydride carbonique.

Digitized by Google

Acides ou hydrates antimoniques.

383. Il existe une certaine confusion à l'égard de ces composés, à cause de la facilité avec laquelle ils se transforment les uns dans les autres. Ces hydrates paraissent être au nombre de trois, savoir :

Acide orthoantimonique.	$H^3Sb\ O^4$
Acide moñoantimonique ou acide antimonique ordinaire.	$H\ Sb\ O^3$ ou $H^3SbO^4 - H^2O$.
Acide parantimonique.	$H^4Sb^2O^7$ ou $H^3SbO^4 + HSbO^3$.

Lorsqu'on fait agir l'eau sur le pentachlorure d'antimoine, il se produit un précipité blanc qu'il faut envisager, selon les apparences les plus vraisemblables, comme de l'acide orthoantimonique. Il se forme d'abord un oxychlorure d'antimoine qu'un excès d'eau décompose, en échangeant de l'hydroxyle HO contre 1 atome de chlore :

$$Cl^5Sb + H^2O = Cl^3SbO + 2HCl.$$
$$Cl^3SbO + 3H^2O = H^3SbO^4 + 3HCl.$$

Le précipité est, à la température ordinaire, soluble dans l'ammoniaque et dans une grande quantité d'eau distillée ; mais l'addition d'un acide le sépare de sa solution aqueuse. Cet hydrate est très-instable ; il se transforme bientôt en acide antimonique ordinaire, même lorsqu'il est conservé sous l'eau.

L'acide antimonique ordinaire $HSbO^3$ analogue à l'acide azotique $HAzO^3$ est le plus stable des hydrates antimoniques ; il devrait, par analogie, être nommé acide métantimonique ; mais comme M. Fremy a déjà donné ce nom à un autre hydrate antimonique, il est bon de le désigner sous le nom d'acide monoantimonique. Il résulte des acides ortho- et paraantimonique par élimination d'eau ; on l'obtient aussi en traitant l'antimoine métallique par l'acide azotique concentré, auquel il est bon d'ajouter une petite quantité d'acide chlorhydrique. Sa composition, établie par Berzelius, est parfaitement définie. Suivant M. Fremy, il existe aussi à l'état de dihydrate $HSbO^3.2H^2O$. L'acide antimonique forme une poudre douce au toucher, blanc jaunâtre, qu'on peut considérer comme insoluble dans l'eau, mais qui communique à celle-ci une réaction acide. Il est également insoluble à froid dans l'ammoniaque, mais il se dissout dans la potasse caustique, et, jusqu'à un certain point, dans l'acide chlorhydrique concentré. Lorsqu'on étend d'un peu d'eau sa solution chlorhydrique, il s'en sépare peu à peu un précipité qui constitue une variété particulière d'acide antimonique ; mais lorsqu'on ajoute beaucoup d'eau à la même solution, elle reste parfaitement limpide.

Digitized by Google

L'acide parantimonique $H^4Sb^2O^7$ correspond à l'acide pyrophosphorique $H^4P^2O^7$. C'est l'acide métantimonique de M. Fremy; on l'obtient en acidulant la solution d'un parantimoniate alcalin. Ses propriétés ressemblent à celles de l'acide antimonique ordinaire. Il se transforme très-rapidement, et d'une manière spontanée, en acide monoantimonique $HSbO^5$.

384. **Antimoniates.** — On a rencontré dans la nature un antimoniate de plomb hydraté $Pb^5(SbO^4)^2.4H^2O$. La couleur connue sous le nom de jaune de Naples est un antimoniate de plomb anhydre, probablement un antimoniate trimétallique. On l'obtient en fondant un mélange de 1 partie d'émétique avec 2 parties d'azotate de plomb et 4 parties de sel marin, et épuisant ensuite par l'eau pour enlever le sel marin fondu. On obtient le monoantimoniate de potassium $KSbO^3$ en fondant de l'acide antimonique avec du carbonate de potassium auquel il est bon d'ajouter un peu de salpêtre, au cas où l'acide antimonique contiendrait du tétroxyde d'antimoine. On obtient aussi ce sel par la déflagration de l'antimoine métallique avec du salpêtre. On lave d'abord à l'eau froide la masse obtenue par l'un de ces procédés, puis on la fait bouillir pendant quelque temps avec de l'eau qui la dissout peu à peu. Cette solution aqueuse donne avec des sels métalliques des précipités hydratés qui, par la dessiccation, perdent leur eau pour se transformer en monoantimoniates $MSbO^3$. La nature de la solution elle-même est assez douteuse ; il est fort possible qu'elle renferme l'orthoantimoniate KH^2SbO^4. Lorsqu'on l'évapore à sec, elle abandonne un résidu gommeux, qui, d'après M. Fremy, a pour composition $2KSbO^3.5H^2O$ ou peut-être $2(KH^2SbO^4.H^2O)$ (?). Ce résidu, chauffé à 160°, perd 2 molécules d'eau et devient insoluble.

Lorsqu'on évapore la solution de monoantimoniate de potassium jusqu'à consistance sirupeuse, dans un creuset d'argent, en y ajoutant de temps à autre des fragments d'hydrate de potassium, il se forme peu à peu du parantimoniate de potassium insoluble, suivant l'équation

$$2KSbO^3 + 2KHO = K^4Sb^2O^7 + H^2O.$$

Si l'on pousse l'évaporation plus loin et qu'on laisse ensuite refroidir, on obtient une masse cristalline qu'on débarrasse de son eau-mère très-alcaline et qu'on fait essorer sur une brique poreuse. On lave ensuite les cristaux avec un peu d'eau qui enlève l'excès de potasse et transforme le sel neutre en un sel acide ; on redissout finalement le résidu dans de l'eau. La solution ainsi obtenue de parantimoniate acide de potassium $K^3H^2Sb^2O^7$, donne avec les sels de sodium un précipité

Digitized by Google

cristallin de parantimoniate acide de sodium $Na^2H^2Sb^2O^7.6H^2O$. La solution de parantimoniate acide de potassium se décompose peu à peu et finit par ne plus précipiter les sels de sodium. M. Fremy a donné à ce sel le nom de métantimoniate acide de potassium.

Le précipité que produit l'hydrogène sulfuré dans les solutions antimoniques rendues acides, est d'une couleur plus pâle que celui qui se forme dans les liqueurs antimonieuses. La solution chlorhydrique d'acide antimonique ou d'un antimoniate décompose la solution d'iodure de potassium, en mettant de l'iode en liberté. Le chlorure d'or ne produit pas de précipité dans les solutions alcalines des antimoniates; celui que donne l'azotate d'argent est soluble dans l'ammoniaque. La décomposition de l'iodure de potassium par les solutions antimoniques acides, d'un côté, et d'un autre côté, la décomposition particulière que font éprouver les solutions antimonieuses aux sels d'or et d'argent, sont des caractères qui permettent facilement de déterminer si une solution renferme une combinaison antimonique ou antimonieuse, ou si ces deux classes de combinaisons y existent en même temps.

Combinaisons de l'antimoine avec le soufre.

385. **Oxysulfure d'antimoine.** — Symbole, Sb^2S^2O. — Poids moléculaire, 320. — Cette combinaison peut être regardée comme du trisulfure dans lequel 1 atome d'oxygène a pris la place de 1 atome de soufre. Il constitue un minéral assez rare, connu sous le nom d'antimoine rouge ; il se rencontre en cristaux capillaires groupés en faisceaux et appartenant au système du prisme oblique. Sa densité est égale à 4,5-4,6 ; il est d'un rouge foncé et possède un éclat terreux brillant, il fond facilement au chalumeau.

On obtient artificiellement un grand nombre d'oxysulfures d'antimoine mais ne constituant pas de combinaisons chimiques bien définies. On a donné le nom de *crocus antimonii* ou *crocus metallorum* au composé obtenu par la fusion du trioxyde et du trisulfure d'antimoine, ainsi que par d'autres moyens ; il se forme aussi dans l'extraction de l'antimoine. Lorsqu'on grille le trisulfure d'antimoine à l'air, il perd peu à peu du soufre et prend de l'oxygène en se transformant en une poudre grise qui, à une température plus élevée fond en une substance transparente jaune brunâtre qu'on désigne sous le nom de verre d'antimoine. Ce composé renferme environ 15 pour 100 de soufre et 85 d'oxyde d'antimoine. Certaines variétés de kermès, corps que nous allons décrire, passent également pour être des oxysulfures d'antimoine.

386. **Trisulfure d'antimoine.** — Symbole, Sb^2S^3. — Poids moléc-

Digitized by Google

LAIRE, 336. — Ce sulfure, correspondant à l'oxyde d'antimoine, existe à l'état cristallisé et à l'état amorphe.

α. Le sulfure d'antimoine naturel cristallisé, connu sous le nom d'antimoine gris ou de stibine, c'est le *stibium* des anciens (στίβι), est le minéral d'où l'on extrait tout l'antimoine et toutes les combinaisons antimoniées qu'on trouve dans le commerce. Il se rencontre dans un grand nombre de localités en filons traversant le granite et les terrains avoisinants ; il se présente en cristaux aciculaires appartenant au système du prisme rhomboïdal droit. Le sulfure d'antimoine naturel séparé de sa gangue par la simple fusion porte dans le commerce le nom d'antimoine cru ; il est ordinairement en masses arrondies ou en pains, ayant une structure radiée cristalline très-prononcée. Il est généralement mélangé d'autres sulfures, notamment ceux de plomb, de fer, de cuivre et d'arsenic.

β. On obtient artificiellement du trisulfure d'antimoine cristallisé, par la fusion du sulfure amorphe, ou en fondant de l'antimoine ou de l'oxyde d'antimoine avec du soufre :

$$2Sb^2O^3 + S^9 = 2Sb^2S^3 + 3SO^2$$

Le sulfure d'antimoine cristallisé est un corps cassant, opaque, d'un gris d'acier, d'un grand éclat métallique ; sa densité est égale à 4,5-4,6. Il fond au-dessus du rouge et se volatilise au rouge blanc. Calciné à l'air, il se combine à de l'oxygène et abandonne du soufre à l'état d'anhydride sulfureux. L'hydrogène, le charbon, le fer, etc., lui enlèvent facilement le soufre à une température élevée. Il se dissout dans l'acide chlorhydrique bouillant en formant du trichlorure d'antimoine et de l'hydrogène sulfuré. L'eau régale le dissout encore plus facilement en en séparant du soufre. L'acide azotique concentré le transforme en oxyde et sulfate d'antimoine. Traité par l'acide sulfurique bouillant, il donne de l'anhydride sulfureux et du sulfate d'antimoine. Lorsqu'on le fait fuser avec un excès de salpêtre, il donne du sulfate et de l'antimoniate de potassium. Nous verrons tout à l'heure quelle est l'action des alcalis.

Le sulfure d'antimoine amorphe se forme dans différentes circonstances :

α. On fond, à une température élevée, le trisulfure d'antimoine naturel et on refroidit brusquement la masse fondue en la coulant dans de l'eau. (Fuchs.) On obtient ainsi une masse amorphe, à cassure conchoïde, d'une densité égale à 4,15, et plus dure que le sulfure cristallisé. Le sulfure amorphe ou en fragments d'une faible épaisseur est d'un rouge hyacinthe ; sa poudre est brun orange.

Digitized by Google

β. Lorsqu'on porte à l'ébullition un mélange de thiosulfate de sodium et de trichlorure d'antimoine en solution chlorhydrique, on obtient un précipité rouge (vermillon d'antimoine) qui est du trisulfure d'antimoine amorphe et anhydre :

$$3H^2O + 3Na^2SO^3S + 2SbCl^3 = 6HCl + 3Na^2SO^4 + Sb^2S^3.$$

γ. Lorsqu'on fait passer un courant d'hydrogène sulfuré à travers une solution acide d'un sel d'antimoine, par exemple d'émétique, il se produit un précipité jaune orange brillant de trisulfure d'antimoine hydraté, auquel on peut enlever l'eau par une douce chaleur sans qu'il perde sa couleur.

δ. On peut aussi l'obtenir par l'addition d'un acide à la solution des sulfantimonites alcalins.

Le trisulfure d'antimoine amorphe présente les mêmes propriétés chimiques que la variété cristallisée, seulement il est, en général, plus facilement attaqué par les différents réactifs. Lorsqu'on le fond et qu'on le laisse refroidir lentement, il cristallise. Le sulfure d'antimoine récemment précipité se dissout dans une grande quantité d'eau bouillante, en produisant un dégagement d'hydrogène sulfuré.

387. **Sulfantimonites.** — Il existe beaucoup de ces combinaisons dans la nature. Dans quelques-unes d'entre elles, l'antimoine est ordinairement remplacé en partie par son isomorphe l'arsenic, comme dans le fahlerz, l'argent rouge et la bournonite. Comme le montre le tableau suivant, ces sels se partagent en ortho-, méta- et parasulfantimonites :

Orthosels. M'^3SbS^3 ou $M''^3(SbS^3)^2$	$Pb^3(SbS^3)^2$	boulangérite
	Ag^3SbS^3	argyrithrose
	$Pb^2Cu''(SbS^3)^2$	bournonite.
Métasels. $M'^3SbS^3 - M^2S$ ou $M''^3(SbS^3) - 2M''S$	$Pb(SbS^2)^2$	zinkénite
	$AgSbS^2$	myargyrite
	$Cu(SbS^2)^2$	cuivre gris (?)
	$Fe(SbS^2)^2$	berthiérite.
Parasels. $M'^3SbS^3 + M'SbS^2$	$Pb^2Sb^2S^5$	federerz
	$(Cu''Fe)^2Sb^2S^5$	fahlerz.

La polybasite est un orthosulfantimonite d'argent et de cuivre superbasique $(AgCu')^3SbS^3.3(AgCu')^2S$.

Les sulfantimonites alcalins, en solution aqueuse, donnent avec les solutions des métaux pesants, des précipités de couleur foncée qui ont été peu étudiés, mais qui sont probablement des sulfantimonites trimétalliques.

Digitized by Google

La formation des dissolutions de sulfantimonites, la précipitation du kermès de ces solutions et leur décomposition par les acides ont été l'occasion de travaux très-nombreux; malgré cela, les résultats obtenus présentent encore des points obscurs. Lorsqu'on traite à froid, par un excès de potasse, du sulfure d'antimoine précipité, il se produit un mélange de sulfantimonite de potassium et de trioxyde d'antimoine qui restent dissous dans l'excès de potasse :

$$2Sb^2S^3 + 6KHO = 2K^3SbS^3 + Sb^2O^3 + 3H^2O.$$

Lorsqu'on verse la solution ainsi obtenue dans un acide étendu, tout l'antimoine se trouve reprécipité à l'état de trisulfure, sans qu'il y ait dégagement d'hydrogène sulfuré parce que la quantité de ce gaz fournie par le sulfantimonite est exactement celle qu'il faut pour réagir sur le trioxyde d'antimoine qui se trouve en dissolution :

$$6HCl + 2K^3SbS^3 = 6KCl + Sb^2S^3 + 3H^2S$$
$$3H^2S + Sb^2O^3 = 3H^2O + Sb^2S^3.$$

Mais si l'on traite, au contraire, le trisulfure d'antimoine précipité par une quantité insuffisante de potasse, celle-ci ne peut dissoudre tout l'oxyde antimonieux provenant de la réaction, et cet oxyde se porte en conséquence sur l'excès de trisulfure, formant ainsi un oxysulfure d'antimoine. Aussi, lorsqu'on ajoute un acide à la solution filtrée, observe-t-on toujours un dégagement d'hydrogène sulfuré, puisque celui-ci ne rencontre plus une quantité suffisante de trioxyde pour faire la double décomposition.

Lorsqu'on porte à l'ébullition un excès de sulfure d'antimoine cristallin ou amorphe avec de la potasse caustique, celle-ci dissout une quantité de sulfure plus considérable que celle à laquelle elle peut se combiner, mais, par le refroidissement, cet excès se dépose de nouveau à l'état d'un précipité brun rouge qui est connu sous le nom de kermès. Ce précipité retient toujours une petite quantité de sulfantimonite alcalin et souvent du trioxyde d'antimoine cristallisé, dont on constate facilement la présence en examinant le produit au microscope.

[D'après M. Terreil, les cristaux qui accompagnent le sulfure d'antimoine dans le kermès ne sont pas de l'oxyde d'antimoine, mais de l'antimonite alcalin.]

Lorsqu'on ajoute un acide à la liqueur filtrée refroidie, il s'y produit un précipité orange très-brillant, qu'on nomme *soufre doré* d'antimoine, en même temps qu'il se produit un dégagement d'hydrogène sulfuré.

Digitized by Google

On obtient un précipité à peu près identique lorsqu'on acidule la liqueur bouillante, avant que le kermès ne s'en soit déposé. C'est l'oxysulfure d'antimoine de la pharmacopée anglaise.

On obtient de semblables solutions de sulfantimonites lorsqu'on fait bouillir le sulfure d'antimoine avec un carbonate alcalin, il se dégage de l'acide carbonique ; ou bien lorsqu'on fond le même sulfure avec un alcali caustique ou carbonaté et qu'on épuise le résidu par l'eau bouillante.

Lorsqu'on expose à l'air une solution chaude d'un sulfantimonite, elle absorbe de l'oxygène, et le soufre, mis en liberté par une portion du sel, se porte sur une autre portion qu'il transforme en sulfantimoniate ; aussi, lorsqu'on acidule une semblable solution, obtient-on un mélange de trisulfure et de pentasulfure d'antimoine qui se précipite. On ajoute souvent du soufre aux solutions des sulfantimonites pour les transformer en sulfantimoniates.

Si au lieu de verser la solution d'un sulfantimonite dans un acide étendu, on ajoute l'acide au sulfantimonite, il arrive fréquemment qu'une partie du trioxyde échappe à l'action de l'hydrogène sulfuré, et que le précipité, au lieu d'être du trisulfure d'antimoine, est un mélange de sulfure et d'oxyde.

388. **Pentasulfure d'antimoine.** — SYMBOLE, Sb^2S^5. — POIDS MOLÉCULAIRE, 400.

α. Cette combinaison qu'on ne rencontre pas à l'état naturel se forme lorsqu'on fait passer un courant d'hydrogène sulfuré à travers une solution de pentachlorure d'antimoine dans de l'acide tartrique ; β. ou bien, en décomposant les sulfantimoniates alcalins par un acide :

$$6HCl + 2Na^3SbS^4 = 6NaCl + Sb^2S^5 + 3H^2S.$$

Le pentasulfure d'antimoine est une poudre amorphe, jaune orange. Chauffé en vase clos, il se dédouble en soufre et trisulfure. Calciné à l'air il s'allume et brûle avec flamme. Il se dissout dans l'acide chlorhydrique bouillant avec formation de trichlorure d'antimoine, d'hydrogène sulfuré et dépôt de soufre. Il se dissout également bien dans les hydrates, sulfures et sulfhydrates alcalins, aussi bien que dans l'ammoniaque.

389. **Sulfantimoniates.** — Les sulfantimoniates alcalins sont des sels hydratés, cristallisables, très-bien définis, solubles dans l'eau. Leurs solutions donnent avec les sels des métaux pesants des précipités fortement colorés qui sont des sulfantimoniates trimétalliques. Seul, le sulfantimoniate de cadmium $Cd^3(SbS^4)^2$ est jaune orange ; il s'obtient en

Digitized by Google

ajoutant un excès de sulfantimoniate de sodium à un sel de cadmium. On prépare les sulfantimoniates solubles par la fusion du pentasulfure d'antimoine ou d'un mélange de trisulfure et de soufre avec un sulfure alcalin; ou bien par la dissolution du pentasulfure d'antimoine dans un sulfhydrate alcalin. Le sel de Schlippe $Na^3SbS^4.9H^2O$ s'obtient en broyant du trisulfure d'antimoine, du soufre, du carbonate de sodium et de la chaux vive avec de l'eau. On laisse digérer cette bouillie avec de l'eau tiède, dans un flacon fermé, en agitant fréquemment. Après vingt heures environ on filtre et l'on fait évaporer la solution; le sel se dépose alors en cristaux tétraédriques volumineux, transparents, le plus souvent incolores.

389 a. [**Séléniures et tellurures d'antimoine.** — On obtient un trisélénure d'antimoine Sb^2Se^3 en traitant une solution d'émétique par de l'hydrogène sélénié; c'est une poudre noire qui devient subitement grise à 146°. Il fond au rouge en un liquide noir qui se prend par le refroidissement en une masse cristalline. Il se dissout dans la potasse en donnant une solution colorée en jaune brun. (Uelsmann.)

Le tellure forme avec l'antimoine deux alliages cristallisés : SbTe ou Sb^2Te^3 et Sb^2Te^5.]

390. **Sels d'antimoine.** — Lorsqu'on traite l'antimoine par de l'acide azotique, une partie du métal se dissout à l'état d'azotate. L'oxyde d'antimoine précipité se dissout aussi dans l'acide azotique et la solution laisse déposer, lorsqu'on l'étend d'eau, un *azotate basique d'antimoine* qui, mis en digestion avec de l'eau, se décompose entièrement en acide azotique et oxyde d'antimoine. L'antimoine métallique chauffé avec de l'acide sulfurique donne une masse blanche, soluble dans un excès d'acide sulfurique d'où il se sépare en petites aiguilles cristallines constituant le *trisulfate d'antimoine* $Sb'''^2(SO^4)^3$. L'eau décompose ce sel en produisant différents sels basiques. Lorsqu'on fait bouillir de l'oxyde d'antimoine précipité avec une solution d'acide oxalique, on obtient une poudre cristalline blanche d'*oxalate acide d'antimonyle* $(SbO)'HC^2O^4$, insoluble dans l'eau froide et décomposable par l'eau bouillante.

Si l'on fait bouillir l'oxyde d'antimoine précipité avec de l'oxalate acide de potassium, il se forme un *oxalate antimonio-potassique*, soluble dans l'eau et cristallisable en prismes volumineux, et ayant pour formule $Sb'''(KC^2O^4)^3.3H^2O$. L'acide phosphorique aqueux dissout une petite quantité de trioxyde d'antimoine et l'on a obtenu à l'aide de cette solution de petits cristaux prismatiques de *phosphate acide d'antimoine* ou d'*antimonyle*. Si l'on ajoute une solution chlorhydrique d'oxyde d'antimoine à une solution aqueuse de phosphate de sodium, on produit

Digitized by Google

un précipité blanc de *phosphate* d'antimoine qui a probablement pour composition $Sb'''PO^4$.

V. BISMUTH

Symbole, Bi. — Poids atomique, 210.

391. Le bismuth fut signalé comme un métal particulier, au commencement du seizième siècle, déjà, par Agricola. On le retire principalement de la Bohême, de la Saxe et de la Transylvanie. Le plus souvent il est à l'état natif, engagé dans du quartz; néanmoins on le rencontre aussi à l'état d'oxyde, de carbonate, de sulfure, de sulfure double et de sulfotellurure.

On sépare le plus souvent le métal de sa gangue par une fusion à une température modérée. On introduit le minerai dans une série de tubes de fer disposés suivant un plan incliné dans un fourneau; le métal fond et se rend dans la partie inférieure des tubes d'où il s'écoule par des orifices que l'on peut fermer. Pour purifier le bismuth du commerce, on le fond avec du salpêtre qui transforme en sulfate et arséniate de potassium le soufre et l'arsenic qui accompagnent ordinairement le bismuth. On obtient une purification plus parfaite en dissolvant le métal dans de l'acide azotique : on précipite la solution limpide par un excès d'eau et l'on réduit par le flux noir, à une température modérée, le précipité d'azotate basique de bismuth ainsi formé. Le bismuth natif renferme fréquemment de l'argent et cela en quantité quelquefois assez notable pour qu'on cherche à l'en retirer par la coupellation.

392. Le bismuth est un métal assez dur, peu sonore. Quoique cassant, on peut l'aplatir en le martelant avec précaution. Il est blanc et brillant, avec une teinte caractéristique jaune rougeâtre. Sa densité, qui est égale à 9,8 paraît diminuer au lieu d'augmenter, sous une forte compression. Il fond à 264° et subit une dilatation très-marquée en se solidifiant. Chauffé au blanc, il entre en ébullition et se condense en lamelles, à l'abri de l'air. Il se volatilise déjà sensiblement au-dessous de son point d'ébullition. Le bismuth, en se solidifiant, cristallise en rhomboèdres très-rapprochés du cube. On en obtient une très-belle cristallisation en en fondant plusieurs livres dans une cuiller en fer, laissant refroidir jusqu'à solidification partielle, puis perçant la croûte supérieure et laissant écouler le métal resté liquide. Il se forme ainsi une géode de bismuth tapissée de cristaux cuboïdes parfaitement formés et doués le plus souvent de beaux reflets irisés.

A la température ordinaire, le bismuth se conserve à l'air sans alté-

Digitized by Google

ration, mais il s'oxyde rapidement lorsqu'on le chauffe au rouge. Il se combine facilement au chlore, au brome, à l'iode et au soufre. Lorsqu'on projette du bismuth pulvérisé dans du chlore gazeux ou de la vapeur de brome, il s'y combine avec dégagement de lumière. L'acide chlorhydrique l'attaque à peine. L'acide sulfurique, par contre, l'attaque rapidement à chaud, en formant du trisulfate de bismuth et du gaz sulfureux. Il se dissout facilement dans l'acide azotique faiblement étendu en dégageant de l'oxyde azotique et en donnant du triazotate de bismuth.

Le bismuth augmente considérablement la fusibilité des métaux auxquels on l'allie. L'alliage dit fusible Bi^2Sn^2Pb, ou alliage de d'Arcet, de Newton, de Rose, est composé de 2 atomes de bismuth (420 parties), de 2 atomes d'étain (236 parties) et de 1 atome de plomb (208 parties). Il fond au-dessous de 100° en devenant d'abord pâteux. Le coefficient de dilatation de l'alliagefusible est irrégulier comme celui de l'eau liquide ; de 0° à 35° il se dilate régulièrement, puis il se contracte peu à peu jusqu'à 55°, température à laquelle il occupe un volume plus petit qu'à 0°, il se dilate ensuite de nouveau rapidement jusqu'à 80°, puis il continue, jusqu'à son point de fusion, à se dilater régulièrement.

Combinaisons haloïdes du bismuth.

393. **Trichlorure de bismuth.** — SYMBOLE, $BiCl^3$. — POIDS MOLÉCULAIRE, 316,5. — DENSITÉ DE VAPEUR, 158,25. [□□]. — Cette combinaison est le représentant de l'hydrure inconnu H^3Bi. Le bismuth-triéthyle et le dichlorure de bismuthéthyle sont d'autres composés du même ordre.

α. On obtient le trichlorure de bismuth en dirigeant un courant de chlore sec sur du bismuth métallique ; la combinaison a lieu avec beaucoup d'énergie.

β. On l'obtient encore en évaporant une solution aqueuse acide de chlorure de bismuth et distillant.

γ. Enfin, on peut le préparer en distillant un mélange de bismuth métallique finement pulvérisé et de chlorure mercurique :

$$3HgCl^2 + Bi = 3HgCl + BiCl^3.$$

Le trichlorure de bismuth forme une masse blanche, opaque, à structure grenue. Il est facilement fusible et volatil, déliquescent à l'air humide et soluble dans l'acide chlorhydrique. On obtient la même solution en traitant le bismuth par l'eau régale, ou l'oxyde de bismuth

Digitized by Google

par l'acide chlorhydrique. Lorsqu'on évapore une solution chlorhydrique de chlorure de bismuth, on obtient un chlorure double de bismuth et d'hydrogène, probablement $BiCl^3.2HCl$ cristallisant en fines aiguilles. On obtient des chlorures doubles semblables de bismuth et de potassium ou de sodium, en cristaux hydratés, lorsqu'on fait évaporer une solution acide des deux chlorures. Le bismuthochlorure de sodium a pour composition $BiCl^3.2NaCl.5H^2O$. Il cristallise aussi quelquefois avec une seule molécule d'eau.

Le trichlorure de bismuth se dissout dans une petite quantité d'eau; avec plus d'eau, il se décompose en donnant un oxychlorure BiClO qui se précipite, et de l'acide chlorhydrique retenant un peu de chlorure de bismuth en dissolution. On obtient encore l'oxychlorure de bismuth en ajoutant un excès d'eau à une solution chlorhydrique de chlorure de bismuth, qui ne soit pas trop acide, ou bien en ajoutant une solution de chlorure de potassium à une dissolution acide d'azotate de bismuth; enfin, en volatilisant le chlorure de bismuth au contact de l'air. C'est une combinaison insoluble, blanche, qui devient momentanément jaune à chaud et qui est fusible au rouge sans décomposition. La potasse étendue ne l'attaque pas, et il reste sans altération par l'évaporation de sa solution dans l'acide azotique.

[En chauffant du trichlorure de bismuth avec du bismuth métallique, M. Weber a obtenu une masse cristalline noir brun, ayant pour composition Bi^3Cl^4. Une chaleur plus forte décompose de nouveau ce chlorure en $Bi + BiCl^3$. Chauffé à l'air, il se transforme en un oxychlorure $Bi^4Cl^2O^5$; le chlore le transforme quelquefois en un chlorure Bi^3Cl^8 (?). (Dehérain.) L'ammoniaque forme avec le chlorure de bismuth des combinaisons cristallisées $2BiCl^3.AzH^3$; $BiCl^3.2AzH^3$ et $BiCl^3.3AzH^3$. (Dehérain, *voy.* § 264.)]

394. **Tribromure de bismuth.** — Symbole, $BiBr^3$. — Poids moléculaire, 450. — Ce sel se forme par la dissolution du bismuth dans un excès de brome. Il reste, après l'évaporation, sous forme d'une masse grise, fusible à 200° et bouillant au rouge. Traité par l'eau, il se transforme en oxybromure BiBrO.

Triiodure de bismuth. — Symbole, BiI^3. — Poids moléculaire, 591. — On l'obtient en précipitant par l'iodure de potassium une solution de trichlorure ou d'azotate de bismuth dans l'acide acétique dilué. Il forme ainsi un précipité cristallin brun qui se décompose partiellement par un lavage à l'eau, et totalement par l'eau bouillante, en oxyiodure BiIO.

[Ce même oxyiodure se forme en lamelles cristallines rouge de cuivre, par la sublimation du triiodure à l'air. On obtient du sulfo-iodure

Digitized by Google

BiIS, en dissolvant du sulfure de bismuth dans l'iodure fondu. (Schneider.) Le triiodure de bismuth forme avec les iodures alcalins et autres des sels doubles cristallisables hydratés. (Nicklès, Linau.)]

Trifluorure de bismuth. — SYMBOLE, $BiFl^3$. — POIDS MOLÉCULAIRE, 267. — On l'obtient en faisant évaporer une solution d'oxyde de bismuth dans de l'acide fluorhydrique aqueux.

Combinaisons oxygénées du bismuth.

395. **Trioxyde de bismuth.** — SYMBOLE, Bi^2O^3. — POIDS MOLÉCULAIRE, 468. — Cet oxyde constitue le minéral rare connu sous le nom d'ocre de bismuth.

α. On l'obtient facilement en calcinant le bismuth à l'air et en l'agitant constamment. Lorsqu'on chauffe fortement le métal à l'air ou dans l'oxygène, il prend feu et émet d'épaisses fumées jaunes d'oxyde de bismuth.

β. Cet oxyde se forme par la calcination au rouge de l'azotate, du carbonate ou de l'hydrate de bismuth, ou bien par une ébullition prolongée de l'hydrate de bismuth avec la potasse ou la soude concentrées.

Le trioxyde de bismuth est un corps solide, jaune pâle, d'une densité égale à 8,2. Chauffé fortement, il fonce en couleur et fond en un liquide brun qui se concrète, par le refroidissement, en une masse cristalline jaune. L'oxyde obtenu par l'action de la potasse bouillante sur l'hydrate est également cristallin; il forme de petites aiguilles jaunes et brillantes. Calciné avec du charbon, avec certains métaux, ou dans un courant d'hydrogène, il est réduit à l'état métallique. Il se dissout facilement dans les acides chlorhydrique, azotique et autres en formant des sels de bismuth.

396. **Hydrate de bismuth.** — SYMBOLE, $HBiO^2$. — POIDS MOLÉCULAIRE, 243. — Lorsque l'on ajoute un excès d'une solution faible d'ammoniaque ou de potasse caustique à une solution d'azotate de bismuth dans de l'acide azotique, il se forme un précipité floconneux blanc qui est probablement l'hydrate normal H^3BiO^3; par la dessiccation, il devient plus compacte et fournit le monohydrate $HBiO^2$, combinaison parfaitement définie qui se présente sous forme d'une poudre amorphe blanche. Si l'on fond du trioxyde de bismuth avec un carbonate alcalin, il déplace l'anhydride carbonique, molécule pour molécule, et donne un bismuthite alcalin instable, correspondant au monohydrate :

$$Na^2CO^3 + Bi^2O^3 = 2NaBiO^2 + CO^2.$$

Digitized by Google

Lorsqu'on fait bouillir l'hydrate de bismuth précipité avec une solution concentrée de potasse caustique, il se déshydrate et se transforme en oxyde cristallin :

$$2HBiO^3 = Bi^2O^5 + H^2O.$$

397. Le trioxyde de bismuth réagit sur les acides pour former des sels de bismuth. Les sels normaux de bismuth renferment 1 atome de bismuth substitué à 3 atomes d'hydrogène :

$$Bi^2O^5 + 6HCl = 3H^2O + 2Bi'''Cl^5$$
$$Bi^2O^5 + 6HAzO^3 = 3H^2O + 2Bi'''(AzO^3)^3.$$

On connaît aussi des sels basiques de bismuth, dont quelques-uns peuvent être considérés comme renfermant le radical bismuthyle $(BiO)'$; par exemple le sous-oxalate cristallin $C^2H(BiO)'O^4$.

Les sels de bismuth sont des combinaisons très-denses, le plus souvent incolores. Chauffés au chalumeau, sur le charbon, ils donnent une auréole jaune et un globule métallique cassant. Les sels normaux de bismuth qni ne sont pas insolubles sont décomposés par l'eau, avec production de sels basiques. Les solutions acides des sels de bismuth, pourvu qu'elles ne soient pas trop acides, sont décomposées par un excès d'eau, avec formation d'un précipité blanc, insoluble dans l'acide tartrique et se colorant en noir par l'hydrogène sulfuré. Toutes les solutions de bismuth sont décomposées par l'hydrogène sulfuré ; le précipité noir de trisulfure de bismuth qui se forme ainsi est insoluble dans l'acide chlorhydrique étendu et dans le sulfure d'ammonium. Les alcalis caustiques ou carbonatés produisent dans les solutions de bismuth un précipité blanc, insoluble dans un excès de précipitant. Les carbonates alcalino-terreux décomposent également les solutions de bismuth d'une manière complète. Les métaux plus électro-positifs, zinc, cadmium, fer, cuivre, étain, etc., déplacent le bismuth de ses combinaisons. Lorsqu'on fait bouillir une solution même très-étendue, d'un sel de bismuth acidulée d'acide chlorhydrique, avec du cuivre métallique, celui-ci se recouvre d'une couche gris d'acier qui est du bismuth métallique ou un bismuthure de cuivre. Nous avons déjà décrit les sels binaires ou haloïdes du bismuth ; nous examinerons plus loin ses principaux sels ternaires oxygénés.

398. **Pentoxyde de bismuth.** — Symbole, Bi^2O^5. — Poids moléculaire, 500. — L'anhydride bismuthique est une poudre brune qui se forme par l'action d'une température de 130° sur l'acide ou hydrate bismuthique :

$$2HBiO^3 = Bi^2O^5 + H^2O.$$

Digitized by Google

Lorsqu'on le chauffe dans un bain de mercure, il abandonne de l'oxygène et se transforme en trioxyde de bismuth ; à une température plus basse, l'hydrogène opère la même réduction. L'acide sulfureux aqueux transforme l'anhydride bismuthique en sulfate bismutheux. Il décompose l'acide chlorhydrique en dégageant du chlore ; traité par l'acide sulfurique, il abandonne de l'oxygène. L'acide azotique étendu ne l'attaque pas, mais l'acide concentré le dissout en produisant de l'azotate de bismuth et un dégagement d'oxygène. D'après M. Arppe, l'acide azotique bouillant le transforme en un oxyde vert particulier, insoluble, Bi^4O^9. Il n'est pas attaqué par les alcalis bouillants.

399. **Acide bismuthique.** —Symbole, $HBiO^3$.—Poids moléculaire, 259. —Lorsqu'on chauffe à l'ébullition l'hydrate bismutheux précipité, $HBiO^2$, avec une solution concentrée de potasse caustique, à travers laquelle on fait passer un courant rapide de chlore, il se colore bientôt en beau rouge ainsi que la liqueur surnageante. Après avoir lavé ce dépôt rouge à l'eau, on le fait digérer avec de l'acide azotique étendu pour enlever la potasse et l'oxyde de bismuth qui l'accompagnent, on le lave encore une fois à l'eau, puis on le fait sécher à 100°. On obtient une substance ressemblant beaucoup à ce dépôt rouge non purifié, en ajoutant de l'oxyde bismutheux à de la potasse maintenue pendant quelque temps en fusion à l'air libre. Traité par l'acide azotique étendu, le produit abandonne également de l'acide bismuthique.

L'acide bismuthique est assez soluble à chaud dans la potasse caustique ; lorsqu'on neutralise peu à peu cette solution, on obtient un précipité rougeâtre de bismuthate de potassium, auquel on attribue la formule $KHO.Bi^2O^5$.

400. On a encore décrit d'autres oxydes de bismuth. Lorsqu'on ajoute, par exemple, de la potasse caustique à la solution d'un sel de bismuth renfermant du chlore libre, on obtient un précipité hydraté jaune qu'un lavage à l'eau ne suffit pas pour débarrasser du chlore qu'il retient. Si on le chauffe avec un hypochlorite alcalin, renfermant un excès d'alcali, il devient brun ; on regarde ce corps brun comme le tétroxyde de bismuth Bi^2O^4. L'acide azotique chaud le dissout en totalité, ce qui, d'après M. Arppe, permet de le distinguer facilement du pentoxyde.

Quelques chimistes admettent aussi l'existence d'un sous-oxyde défini de bismuth. C'est lui qui constitue la pellicule solide qui recouvre le bismuth chauffé un peu au-dessus de son point de fusion. C'est une poudre brune ou violacée qui se décompose par l'acide chlorhydrique en trioxyde de bismuth qui se dissout et en bismuth métallique qui se dépose.

Digitized by Google

Combinaisons du bismuth avec le soufre.

401. **Bisulfure de bismuth.** — Symbole, Bi^2S^3 ou BiS. — Poids moléculaire, 484 ou 242. — Lorsqu'on fait refroidir rapidement un mélange fondu de bismuth et de soufre, on obtient une masse cristalline radiée, renfermant souvent dans son intérieur des amas de cristaux bien formés : c'est le bisulfure de bismuth. Celui-ci se forme également lorsqu'on fait fondre du bismuth avec du trisulfure de bismuth ; par le refroidissement, il se sépare à l'état cristallisé de l'excès de bismuth fondu. Il cristallise en prismes aciculaires appartenant au système prismatique droit. Sa densité est égale à 7,3 ; il est blanc grisâtre et doué de l'éclat métallique. Il peut être chauffé en vase clos, à une température très-élevée, sans perdre de soufre.

402. **Trisulfure de bismuth.** — Symbole, Bi^2S^3. — Poids moléculaire, 516.

α. Ce sulfure se rencontre dans la nature où il forme un minéral assez rare (*bismuth glance*), à l'état compacte ou à l'état cristallin. Il est gris bleuâtre, doué de l'éclat métallique ; sa densité est égale à 6,4. Il forme des prismes rhomboïdaux appartenant au système prismatique droit.

β. On l'obtient artificiellement en fondant ensemble du soufre et du bismuth dans les proportions indiquées par la formule ; quelquefois, pourtant, ce mélange donne lieu à des cristaux de bisulfure, même lorsqu'on emploie un excès de soufre.

γ. Il se produit probablement à l'état d'hydrate, lorsqu'on traite par l'hydrogène sulfuré une solution acide d'un sel de bismuth :

$$2BiCl^3 + 3H^2S = Bi^2S^3 + 6HCl.$$

Le trisulfure de bismuth est moins fusible que le métal lui-même. Chauffé à l'abri de l'air, il perd déjà du soufre à une température peu élevée. Chauffé au chalumeau, sur le charbon, il est facilement réduit à l'état métallique, surtout si on le mélange avec un peu de carbonate de sodium. Il se dissout à chaud dans l'acide chlorhydrique, en dégageant de l'hydrogène sulfuré ; dans l'acide azotique, en laissant un dépôt de soufre, et dans l'acide sulfurique, avec production d'anhydride sulfureux. Il résiste à l'action des hydrates et sulfhydrates alcalins.

On a rencontré quelques sulfobismuthites dans la nature ; tel est la kobellite $Pb^5(BiS^3)^2$ et le nadelerz $PbCuBiS^3$. Le kupferwismuthglanz et le nickelwismuthglanz sont des sulfures doubles dont la formule n'est pas bien établie.

Digitized by Google

403. **Sulfotellurure de bismuth.** — SYMBOLE, Bi^2Te^2S. — POIDS MOLÉCULAIRE, 718. — Cette combinaison constitue le minéral connu sous le nom de tellurure de bismuth ou de tétradymite. Il se rencontre en rhomboèdres modifiés ; il possède l'éclat métallique et une couleur intermédiaire entre celles du plomb et de l'étain ; sa densité varie entre 7,5 et 7,8. Il fond facilement au chalumeau en répandant une odeur de soufre et de sélénium dont le minéral renferme presque toujours des traces. Il se dissout facilement dans l'acide azotique, en laissant un dépôt de soufre. On peut le regarder comme un analogue de l'oxysulfure Bi^2S^2O.

[On obtient un *triséléniure de bismuth* Bi^2Se^3 en traitant une solution faiblement acide d'azotate de bismuth par l'hydrogène sélénié; il est noir; fondu, il forme une masse à aspect métallique. Il est soluble dans l'acide azotique, insoluble dans les hydrates et sulfhydrates alcalins. (Uelsmann.)]

Sels de bismuth.

404. **Triazotate de bismuth.** — SYMBOLE, $Bi(AzO^3)^3$. — POIDS MOLÉCULAIRE, 396. — On obtient généralement ce sel en dissolvant le bismuth à chaud dans de l'acide azotique. On évapore la solution et on laisse cristalliser. On obtient ainsi des prismes incolores, transparents, appartenant au système du prisme dissymétrique. D'après M. Gladstone, il renferme 5 molécules d'eau, et, d'après d'autres auteurs, seulement 4 molécules 1/2, c'est-à-dire qu'il aurait pour formule $2Bi(AzO^3)^3.9H^2O$. Si l'on voulait rapporter cette formule à celle d'un monoazotate, elle deviendrait (en posant Bi = 1/3 Bi) $2BiAzO^3.3H^2O$, correspondant à celle de l'acide azotique hydraté $2HAzO^3.3H^2O$. Ces cristaux se dissolvent parfaitement dans l'acide azotique étendu. L'eau les décompose en produisant un sel basique qui se précipite et une liqueur très-acide. L'eau exerce la même action lorsqu'on en ajoute un excès dans une solution azotique des cristaux. L'azotate de bismuth commence déjà à se décomposer au-dessous de 100°. A 150°, il se transforme en monoazotate (sous-azotate), en perdant de l'acide azotique ; à 260°, il perd de l'azote et de l'oxygène, et laisse un résidu de trioxyde de bismuth. Lorsqu'on ajoute une quantité modérée d'eau froide à une solution d'azotate de bismuth, on obtient un précipité blanc, soyeux, qu'on peut envisager comme de l'orthoazotate de bismuth hydraté $Bi'''AzO^4.H^2O$ (correspondant aux orthophosphates), ou comme du métazotate de bismuthyle hydraté $(BiO)'AzO^3.H^2O$, ou, enfin, comme un orthoazotate acide de bismuthyle $(BiO)'H^2AzO^4$. Récemment précipité, ce sel est assez soluble dans l'eau froide, surtout en présence d'un peu d'acide azotique ; mais après un

Digitized by Google

certain temps, la solution se trouble et laisse déposer un précipité opaque blanc. Le précipité ainsi obtenu, ainsi que le précipité primitif, conservés pendant quelque temps, sont tout à fait insolubles dans l'eau; ils constituent le *magister de bismuth*. Un lavage prolongé à l'eau paraît lui faire éprouver une décomposition partielle, aussi n'est-il pas étonnant que les analyses de ce produit présentent des résultats divergents; pourtant ces résultats s'accordent, pour la plupart, plus ou moins, avec la formule $Bi'''(AzO^4)^3.H^2O$. M. Becker exprime la composition du précipité lavé, par la formule $5Bi^2O^3.4Az^2O^5.9H^2O$. Les différentes variétés de monoazotates de bismuth perdent la moitié de leur eau à 100° et se transforment alors en une combinaison $2Bi'''AzO^4.H^2O$. M. Gladstone a obtenu le même azotate basique en chauffant le triazotate à 150°.

405. **Sulfates de bismuth.** — On en a décrit trois. Le sel normal $Bi'''^2(SO^4)^3$ s'obtient par l'action de l'acide sulfurique sur l'oxyde de bismuth, ou en chauffant du bismuth métallique avec de l'acide sulfurique concentré. Il forme une masse amorphe, blanche, soluble dans l'acide sulfurique étendu, et se déposant, par l'évaporation de cette solution, en aiguilles cristallines. L'eau le décompose en produisant un sel basique insoluble et une solution d'acide sulfurique retenant une certaine quantité du sel normal.

Le sel basique $Bi^2(SO^4)^3.2Bi^2O^3$ se produit par l'action de l'eau sur le sel normal ou en chauffant celui-ci jusqu'à ce qu'il devienne jaune. C'est une poudre insoluble, blanche, devenant momentanément jaune à chaud et se décomposant à une température plus élevée, avec production d'anhydride sulfureux et d'oxygène. On peut l'envisager comme le sulfate neutre de bismuthyle: $Bi^2(SO^4)^3.2Bi^2O^3 = 3(BiO)^2SO^4$; mais cette formule appartient probablement au sel neutre hydraté suivant.

Le sulfate acide de bismuthyle $(BiO)'HSO^4.H^2O$ se dépose en petites aiguilles déliées lorsqu'on ajoute de l'acide sulfurique à une solution d'azotate de bismuth dans l'acide azotique étendu. Il se décompose par un lavage à l'eau, en produisant du sulfate de bismuthyle neutre hydraté $(BiO)^2SO^4.2H^2O$. Si on le chauffe, il perd de l'acide sulfurique et laisse pour résidu un sel basique anhydre.

406. **Carbonate de bismuth.** — Ce sel $(BiO)'^2CO^3.H^2O$, se produit lorsqu'on ajoute un carbonate alcalin à une solution d'azotate de bismuth dans de l'acide azotique étendu. C'est un précipité blanc, insoluble dans un excès d'acide carbonique. On peut aussi l'envisager comme un orthocarbonate acide de bismuthyle $(BiO)^3H^2CO^4$.

407. **Oxalate de bismuth.** — L'oxalate normal $Bi'''^2(C^2O^4).3H^2O$ s'obtient à l'état d'une poudre blanche lorsqu'on traite l'hydrate bismutheux par un excès d'acide oxalique en dissolution aqueuse. L'eau bouil-

Digitized by Google

lante le décompose en produisant un oxalate de bismuthyle acide cristallin $(BiO)HC^2O^4$, qui se décompose un peu au-dessus de 200°, avec dégagement d'anhydride carbonique.

408. **Phosphate de bismuth.**—On obtient ce composé, $Bi'''PO^4$, à l'état d'un précipité blanc, par l'addition de phosphate de sodium à une solution d'azotate de bismuth dans l'acide azotique étendu. Ce sel est insoluble dans l'acide acétique et dans l'acide azotique étendu. Lorsqu'on le chauffe, il fond en une masse ayant l'aspect d'un émail.

VI. GÉNÉRALITÉS SUR LE GROUPE DE L'AZOTE.

409. **Azote, Phosphore, Arsenic, Antimoine, Bismuth.** — Chacun de ces cinq éléments possède la propriété de se combiner à 3 atomes d'hydrogène ou de ses équivalents chlore et éthyle, pour former 1 molécule occupant 2 volumes à l'état gazeux. On ne connaît pas de combinaison hydrogénée du bismuth, mais les quatre autres éléments du groupe se distinguent de tous les autres corps simples par leur faculté de produire des trihydrures. Ces trihydrures, qui sont tous gazeux, renferment, condensés en 2 volumes, 3 atomes ou 3 volumes d'hydrogène, et 1 atome ou 1 volume d'un des éléments de ce groupe. Lorsque, par exemple, on décompose la phosphamine H^3P en y disposant un fil de fer que l'on porte au rouge à l'aide d'un courant électrique, le phosphore est absorbé par le fer et le volume primitif du gaz augmente de moitié, au lieu d'occuper 2 volumes, il en occupe 3. Si, au contraire, on fait l'expérience avec 2 volumes d'hydrogène sulfuré H^2S, il reste toujours 2 volumes de gaz, et si l'on emploie 2 volumes d'acide chlorhydrique, l'hydrogène restant après l'absorption du chlore n'occupera plus qu'un seul volume. 2 volumes de gaz ammoniac H^3Az sont également décomposés de manière à occuper 4 volumes, dont 3 d'hydrogène et 1 d'azote, lorsqu'on y fait éclater, à l'aide de l'appareil de Ruhmkorff, une série d'étincelles électriques; tandis que l'électrolyse de l'eau H^2O ne fournit que 2 volumes d'hydrogène et 1 volume d'oxygène, et celle de l'acide chlorhydrique HCl, seulement 1 volume d'hydrogène et 1 volume de chlore. Les relations chimiques qui existent entre l'ammoniaque et la phosphamine sont très-marquées; et la phosphamine, l'arsénamine et la stibamine présentent entre elles la plus grande analogie. Tous ces composés prennent naissance dans des réactions analogues et donnent lieu à des réactions semblables.

[L'azote et ses congénères ne sont pas seulement triatomiques, ils peuvent affecter encore une autre forme de combinaison. Ainsi leurs combinaisons triatomiques ne sont point saturées et peuvent encore

Digitized by Google

fixer 2 unités d'atomicité ; ces éléments sont donc, en outre, pentatomiques, ils peuvent entrer en combinaison avec 5 atomes d'éléments ou de radicaux monoatomiques, ou, d'une manière plus générale, avec 5 unités d'atomicité. Tels sont les pentachlorures de phosphore et d'antimoine, PCl^5 et $SbCl^5$; le chlorure d'ammonium et l'iodure de phosphammonium, AzH^4Cl et PH^4I ; l'hydroxylamine, AzH^5O'' ; l'iodure d'iodammonium, AzH^5II ; l'iodhydrate d'iodure de bismuth, BiI^5HI ; le chlorure de tétraméthylarsonium, $AsMe^4Cl$, etc. Ces combinaisons ont une densité de vapeur anormale, correspondant non à 2 volumes mais à 4 volumes de vapeur. Cela peut tenir à ce qu'ils se dissocient par la chaleur. Il est à remarquer que les deux atomicités qui restent libres dans les combinaisons triatomiques de ce groupe ne sont pas de même nature que celles qui sont déjà satisfaites. Ainsi, dans l'ammoniaque H^3Az, l'affinité de l'azote pour l'hydrogène est épuisée, au moins il n'est pas possible de combiner ce corps avec 2 autres atomes d'hydrogène, tandis qu'il pourra l'être avec 1 atome d'oxygène O'' ou 1 molécule d'acide chlorhydrique HCl. Les pentachlorures de phosphore et d'antimoine sont les seuls composés pentatomiques dans lesquels les cinq unités d'affinité sont satisfaites par un même élément monoatomique; encore 2 des atomes de chlore qu'ils renferment paraissent-ils jouer un rôle différent des trois autres, aussi peut-on écrire le pentachlorure de phosphore PCl^3Cl^2, analogue à l'oxychlorure PCl^3O''.]

Les caractères chimiques du phosphore, de l'arsenic et de l'antimoine présentent une grande concordance, et l'on remarque une gradation très-nette dans leurs propriétés. L'azote paraît offrir avec les autres termes du groupe les mêmes relations que le fluor et l'oxygène avec les autres termes de leurs groupes respectifs. Les poids atomiques du phosphore, de l'arsenic et de l'antimoine forment la série suivante :

P	31	
As	75	moyenne $= 75{,}33 = \frac{226}{3}$
Sb	120	
Somme	226	différence moyenne $= 44$ (?).

Le poids atomique de l'azote est un peu plus faible que la moitié du poids atomique du phosphore, tandis que celui du bismuth est, dans la même proportion, un peu plus faible que le double de celui de l'antimoine; car on a $\frac{14\times2}{31} = \frac{210}{120\times2}$; au moins la différence est-elle seulement de 0,028. Les chaleurs atomiques du phosphore, de l'arsenic, de l'antimoine et du bismuth sont respectivement égales à 5,84; 6,10; 6,09 et 6,56, dont la moyenne est 6,12. Mais on ne remarque pas une

Digitized by Google

semblable corrélation entre les volumes atomiques de ces différents éléments. Ainsi, le volume atomique du phosphore est égal à 211, celui de l'arsenic à 105, celui de l'antimoine à 224 et celui du bismuth à 270. Les poids spécifiques du phosphore, de l'arsenic, de l'antimoine et du bismuth sont respectivement égaux à 1,8—2,2; 5,6; 6,7 et 9,8. Les densités de vapeur du phosphore et de l'arsenic sont anormales; elles représentent le double de leurs poids atomiques. Celui qui possède le caractère métallique le plus saillant est le bismuth; ce caractère est un peu moins marqué dans l'antimoine, très-faible dans l'arsenic et nul dans le phosphore.

Les combinaisons correspondantes du phosphore, de l'arsenic, de l'antimoine et du bismuth sont, pour la plupart, isomorphes. L'isomorphisme est surtout très-complet entre les phosphates et les arséniates, en voici quelques exemples :

KH^2PO^4	KH^2AsO^4
$(AzH^4)^2HPO^4$	$(AzH^4)^2HAsO^4$
$Na(AzH^4)HPO^4.\ 4H^2O$	$Na(AzH^4)HAsO^4.\ 4H^2O$
$Na^2HPO^4.12H^2O$	$Na^2OAsO^4.12H^2O$
$Mg(AzH^4)PO^4.\ 6H^2O$	$Mg(AzH^4)AsO^4.\ 6H^2O$

Les anhydrides arsénieux et antimonieux sont isodimorphes; et, dans les sulfantimonites $M^3\left(\begin{matrix}As\\Sb\end{matrix}\right)S^3$, l'arsenic se substitue fréquemment à son isomorphe l'antimoine. De même, les trisulfures d'antimoine et de bismuth sont isomorphes, et l'antimoine remplace souvent le bismuth, par exemple dans la kobellite, le nadelerz, etc. Si l'on envisage les éléments à l'état de liberté, on remarque que l'arsenic et l'antimoine sont isomorphes entre eux et paramorphes avec le bismuth.

Les analogies de composition et de propriétés sont très-nombreuses et très-frappantes dans les combinaisons correspondantes que forment les cinq éléments de ce groupe; quoique les propriétés saillantes de certains corps ne soient souvent représentées que par des propriétés latentes des composés analogues. Les séries des chlorures, oxydes et sulfures correspondants sont très-complètes, comme le montre le tableau suivant :

Cl^3Az	Az^2O	Az^2O^4	Az^2S^2 ou AzS	P^2S^5
Cl^3P	Az^2O^2 ou AzO	Sb^2O^4	As^2S^2 ou AsS	As^2S^5
Cl^3As	Az^2O^3	Bi^2O^4	Bi^2S^2 ou BiS	Sb^2S^5
Cl^3Sb	P^2O^3	Az^2O^5	P^2S^5	Sb^2S^3O
Cl^3Bi	As^2O^3	P^2O^5	As^2S^3	Bi^2Te^2S
Cl^5P	Sb^2P^3	As^2O^5	Sb^2S^3	
Cl^5Sb	Bi^2O^3	Sb^2O^5	Bi^2S^3	
		Bi^2O^5		

Digitized by Google

Le trichlorure d'azote, à cause de sa grande instabilité, a été peu étudié. Les quatre autres trichlorures sont volatils et occupent 2 volumes à l'état de vapeur. Les points d'ébullition des trichlorures de phosphore, d'arsenic et d'antimoine, c'est-à-dire 74°, 132° et 223° forment une série croissante assez régulière, mais le point d'ébullition du chlorure de bismuth est considérablement plus élevé. Ces quatre trichlorures sont tous décomposés par un excès d'eau, en échangeant leur chlore contre de l'hydroxyle HO.

Les trioxydes présentent également une gradation régulière dans leurs propriétés physiques et chimiques. Le trioxyde d'azote est un liquide extrêmement volatil ; le trioxyde de phosphore est un corps solide relativement très-volatil, celui d'arsenic l'est moins ; celui d'antimoine ne se volatilise qu'à une forte chaleur rouge, tandis que le trioxyde de bismuth peut être considéré comme fixe, au moins exige-t-il pour se volatiliser une température extrêmement élevée. Les trioxydes d'azote et de phosphore, c'est-à-dire les anhydrides azoteux et phosphoreux, sont d'une nature nettement électro-négative, ils donnent avec l'eau des liqueurs très-acides ; l'anhydride arsénieux n'est que faiblement électro-négatif ; l'oxyde d'antimoine l'est encore moins et celui de bismuth est ou neutre ou basique. Ces trois derniers trioxydes sont tous susceptibles de jouer le rôle de bases et, dans ce cas, ils remplacent 3 molécules d'un oxyde à métal monoatomique ; ou, pour mieux dire, 1 atome de chacun de ces trois métaux est susceptible de remplacer 3 atomes d'hydrogène pour former des sels.

Les solutions acides, arsénieuses, antimonieuses ou bismutheuses, même très-étendues, sont décomposées à l'ébullition par le cuivre métallique qui se recouvre alors d'une couche d'alliage, arséniure, antimoniure ou bismuthure de cuivre.

Les hydrures primaires des éléments de ce groupe, ainsi que leurs dérivés haloïdes, métalliques ou alcooliques, se combinent comme nous l'avons vu, avec l'oxygène ou le soufre, en différentes proportions, pour former des combinaisons analogues :

H^3Az	H^3P	H^3As	H^3Sb	Cl^3Bi
H^3AzO	Cl^3PO	HMe^2AsO	Et^3SbO	Et^3BiO
—	H^3PO^2	HMe^2AsO^2	—	—
$HPbAzO^3$	H^3PO^3	Ag^3AsO^3	Ag^3SbS^3	H^3BiO^3
$Hg^3(AzO^4)^2$	H^3PO^4	H^3AsO^4	Na^3SbS^4	—

Tous ces composés, qui sont des combinaisons normales ou des ortho-combinaisons, sont trihydriques, trimétalliques, trichlorés, etc., mais il existe également des séries correspondantes, plus ou moins

Digitized by Google

complètes, de méta-combinaisons, renfermant seulement 1 atome d'hydrogène, de métal ou de chlore, etc., et résultant des ortho-combinaisons par l'élimination d'une molécule d'eau ou d'hydrogène sulfuré ou de 1 molécule d'oxybase ou de sulfobase, ainsi :

Argent rouge.	Ag^3SbS^3 — Ag^2S =	$AgSbS^2$	Myargyrite.
Orthophosphate. . . .	KH^2PO^4 — H^2O =	KPO^3	Métaphosphate.

Les combinaisons suivantes sont des exemples de méta-combinaisons qui sont plus stables et mieux connues que les ortho-combinaisons correspondantes :

ClAzO	ClAsO	ClBiO
$KAzO^2$	$KSbO^2$	$HBiO^2$
$KAzO^3$	HPO^3	$HBiO^3$

On connaît, en outre, des composés intermédiaires, les para-combinaisons, qui peuvent être envisagés comme résultant de l'union des ortho- et des méta-combinaisons ; c'est ainsi qu'il existe un parasulfantimonite de fer $Fe^3Sb^2S^5$ et un paraphosphate de sodium $Na^4P^2O^7$, etc.

410. La classe des méta-combinaisons, dont nous venons de nous occuper, forme le trait d'union entre le troisième groupe, celui de l'azote, et le premier groupe, celui du chlore. Il n'existe pas, à la vérité, de combinaisons telles que HAz ou MAz, analogues à HCl ou MCl ; mais l'on connaît beaucoup de composés définis, comme nous l'avons déjà vu, qui peuvent être envisagés comme des produits d'oxydation de HAz ou de MAz et qui, par leur formule et leurs propriétés, se rapprochent beaucoup des combinaisons oxygénées se rapportant à HCl et à MCl. Ainsi, nous avons :

Chlorite de potassium.	$KClO^2$	$KAzO^2$	Azotite de potassium.
Chlorate de potassium.	$KClO^3$	$KAzO^3$	Azotate de potassium.

En outre, le composé Az^2O^4 correspond exactement au peroxyde de chlore Cl^2O^4 et le composé ClAzO peut être regardé comme représentant l'anhydride hypochloreux ClClO.

[On connaît en outre certaines combinaisons dans lesquelles l'azote ne remplace que 1 atome d'hydrogène, tels sont par exemple l'azobenzol C^6H^5Az, l'acide azobenzoïque $C^7H^5AzO^2$, etc.

Il existe encore un autre lien entre les éléments du groupe chlore et ceux du groupe de l'azote. L'iode, notamment, dans certaines combinaisons, joue le rôle d'élément triatomique ; dans le trichlorure d'iode Cl^3I, par exemple, et dans l'acétate d'iode de M. Schützenberger. Dans ce dernier composé, 1 atome d'iode remplace l'hydrogène métallique de

Digitized by Google

3 molécules d'acide acétique, pour former 1 molécule de triacétate d'iode

$$I'''(C^2H^3O^2)^3 = \left.\begin{matrix}(C^2H^3O)^3\\ I'''\end{matrix}\right\} O^3.]$$

Les éléments constituant le troisième groupe se rattachent également à ceux du deuxième groupe par cette circonstance que, malgré leur tendance caractéristique à fixer 3 atomes monoéquivalents, ils peuvent aussi s'unir à 2 de ces atomes ou à 1 atome biéquivalent, pour former des combinaisons analogues à celles que forme le deuxième groupe. C'est ainsi qu'on connaît un iodure de phosphore I^2P correspondant à l'iodure de soufre I^2S; un arséniure de nickel NiAs et un antimoniure de zinc ZnSb, correspondants au séléniure de nickel NiSe et au tellurure de zinc ZnTe. Quelques-unes de ces combinaisons, comme l'arséniure de nickel NiAs et le sulfure de nickel NiS, sont isomorphes. En outre, on connaît des arséniures et les sulfarséniures correspondants aux bisulfures. Le mispickel FeAsS, par exemple, est isomorphe avec la marcassite FeS^2, tandis que l'arséniure de cobalt $CoAs^2$ et le sulfarséniure CoAsS sont isomorphes avec la pyrite ordinaire FeS^2. En outre, les métaux antimoine et arsenic sont isomorphes avec le tellure. Néanmoins, les combinaisons H^2Az ou amidogène et Me^2As ou cacodyle, ne présentent aucune analogie avec l'eau et avec le séléniure de méthyle Me^2Se, mais l'on remarque entre eux la même relation qu'entre le résidu hydroxyle HO et l'acide chlorhydrique HCl. Nous avons 4 types de molécules occupant 2 volumes de vapeur, HCl, H^2O, H^3Az et H^4C; si nous enlevons 1 atome d'hydrogène à chacune de ces molécules, nous aurons les radicaux Cl, HO, H^2Az et H^3C, correspondant à 1 volume, mais qui, à l'état de liberté doivent être rapportés à des molécules occupant 2 volumes de vapeur, c'est-à-dire Cl^2, H^2O^2, H^4Az^2 et H^6C^2,

Il est intéressant de comparer les combinaisons oxygénées parallèles que forment le chlore, le soufre et le phosphore :

Monoatomiques.	Diatomiques.	Triatomiques.
HCl	H^2S	H^3P
HClO	Cl^2SO	Cl^3PO
$HClO^2$	Cl^2SO^2	H^3PO^2
$HClO^3$	H^2SO^3	H^3PO^3
$HClO^4$	H^2SO^4	H^3PO^4

L'acide phosphorique H^3PO^4, dans la série du phosphore, correspond à l'acide sulfurique H^2SO^4 et à l'acide perchlorique $HClO^4$ dans les séries du soufre et du chlore. Mais, tandis que l'acide perchlorique ne renferme que 1 atome d'hydrogène et ne forme qu'une seule série de sels

Digitized by Google

et d'éthers, et que l'acide sulfurique renferme 2 atomes d'hydrogène et peut former deux classes de sels et d'éthers, l'acide phosphorique contient 3 atomes d'hydrogène et peut donner naissance à trois classes de sels et d'éthers. Un tiers, deux tiers, ou la totalité de son hydrogène peut être remplacé par une quantité équivalente d'un métal ou d'un radical basique, mais l'hydrogène peut aussi être remplacé simultanément, en tout ou en partie, par 2 ou 3 radicaux ou métaux différents, produisant ainsi des sels complexes, tels que $Et.K^2PO^4$; $H(AzH^4)NaPO^4$, etc.

411. Nous avons déjà plusieurs fois eu l'occasion de mentionner les combinaisons connues sous le nom d'amides (*voy.* § 23 et 24; 216, 222 et 233). Dans l'acide chlorhydrique HCl, tout l'hydrogène peut être remplacé par un autre élément, mais il ne peut pas arriver que ce remplacement ne porte que sur une partie seulement de cet hydrogène. Dans l'eau H^2O, on peut remplacer la moitié de l'hydrogène ou le tout; et dans l'ammoniaque H^3Az, le tiers, les deux tiers ou la totalité de l'hydrogène, par d'autres éléments. Si nous représentons l'ammoniaque par la formule ci-dessous, nous mettrons en évidence l'utilité de rapporter au même type les composés constitués d'une manière analogue :

$$\left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}Az,\quad \left.\begin{matrix}K\\H\\H\end{matrix}\right\}Az,\quad \left.\begin{matrix}I\\I\\II\end{matrix}\right\}Az,\quad \left.\begin{matrix}Zn\\Zn\\Zn\end{matrix}\right\}Az^2,\quad \left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}P,\quad \left.\begin{matrix}Cu\\Cu\\Cu\end{matrix}\right\}As^2,\quad \left.\begin{matrix}Ag\\Ag\\Ag\end{matrix}\right\}Sb,\quad \left.\begin{matrix}Cl\\Cl\\Cl\end{matrix}\right\}Bi,\ \text{etc.}$$

A chaque protochlorure correspondent 2 oxydes possibles et 3 azotures :

$$K\}Cl,\quad \left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O,\quad \left.\begin{matrix}K\\K\end{matrix}\right\}O,\quad \left.\begin{matrix}K\\H\\H\end{matrix}\right\}Az,\quad \left.\begin{matrix}K\\K\\H\end{matrix}\right\}Az,\quad \left.\begin{matrix}K\\K\\K\end{matrix}\right\}Az.$$

Mais l'on est habitué à rapporter aussi au type ammoniaque des combinaisons d'une nature beaucoup plus complexe, lorsque l'on n'envisage que celles de leurs réactions dans lesquelles elles se comportent comme l'ammoniaque ou comme ses dérivés obtenus par substitution. De même, par exemple, que nous rapportons la combinaison C^2H^5Cl au type acide chlorhydrique, et les combinaisons C^2H^6O et $C^4H^{10}O$ au type eau, nous pouvons rapporter les combinaisons C^2H^7Az, $C^4H^{11}Az$ et $C^6H^{15}Az$ au type ammoniaque. Toutes ces combinaisons peuvent s'obtenir de différentes manières, entre autres, par un échange direct de l'hydrogène des différentes types par le groupement atomique ou radical C^2H^5 :

$$C^2H^5\}Cl,\quad \left.\begin{matrix}C^2H^5\\H\end{matrix}\right\}O,\quad \left.\begin{matrix}C^2H^5\\C^2H^5\end{matrix}\right\}O,\quad \left.\begin{matrix}C^2H^5\\H\\H\end{matrix}\right\}Az,\quad \left.\begin{matrix}C^2H^5\\C^2H^5\\H\end{matrix}\right\}Az,\quad \left.\begin{matrix}C^2H^5\\C^2H^5\\C^2H^5\end{matrix}\right\}Az.$$

On distingue souvent les amides d'après la nature acide ou basique

Digitized by Google

du radical simple ou composé qu'elles renferment. Celles qui renferment des radicaux d'acides sont alors particulièrement désignées sous le nom d'amides, celles qui renferment des radicaux basiques, sous le nom d'amines et celles qui renferment à la fois ces deux espèces de radicaux, sous le nom d'amin-amides ou d'alcalamides. Ces trois classes de combinaisons correspondent aux oxydes acides, comme l'acide et l'anhydride azotiques $H(AzO^2)O$ et $(AzO^2)^2O$; aux oxydes basiques, comme l'hydrate et l'oxyde de potassium HKO et K^2O ; enfin, aux oxydes mixtes ou sels, tels que l'azotate de potassium $K(AzO^2)O$.

Les amides dans lesquelles 1 seul atome d'hydrogène est remplacé par un radical sont dites primaires ; tandis que celles dont les deux tiers ou la totalité de l'hydrogène sont remplacés par des radicaux sont dites secondaires ou tertiaires. Quelques amides secondaires renferment un radical diatomique à la place de 2 atomes d'hydrogène; elles constituent alors les combinaisons connues sous le nom d'*imides;* enfin les amides tertiaires renfermant un radical triatomique substitué aux 3 atomes d'hydrogène constituent les *nitriles :* ainsi, l'on connaît une carbimide, qui est l'acide cyanique $H(CO)''Az$; l'éthylène-phénylimine $(C^2H^4)''(C^6H^5)'Az$; le phosphonitrile ou la monophosphamide $(PO)'''Az$ et l'acétonitrile ou cyanure de méthyle $(C^2H^3)'''Az$; etc.

Aussi bien que l'on peut considérer les hydrates comme des chlorures dans lesquels 1 atome de chlore est remplacé par le radical hydroxyle HO, on peut envisager les amides comme des chlorures dans lesquels un radical amidogène H^2Az s'est substitué à 1 atome de chlore ; et il est souvent très-commode de représenter les réactions qui donnent naissance aux amides primaires, comme résultant de la substitution de H^2Az à Cl.

KCl	KHO	KH^2Az
$(C^2H^5)Cl$	$(C^2H^5)HO$	$(C^2H^5)H^2Az$

C'est par un semblable échange que l'acide monochloracétique, par exemple, $C^2H^5ClO^2$, en agissant sur l'eau ou sur les hydrates métalliques, donne naissance à l'acide glycolique $C^2H^4O^3$, et que, par l'action de l'ammoniaque, il se transforme en acide glycolamidique ou glycocolle (sucre de gélatine) $C^2H^5AzO^2$

$$C^2H^5ClO^2 + H.HO = C^2H^5(HO)O^2 + HCl$$
$$C^2H^5ClO^2 + H.H^2Az = C^2H^5(H^2Az)O^2 + HCl.$$

On peut, de la même manière, envisager les amides secondaires comme des oxydes dans lesquels 1 atome d'oxygène est remplacé par le radical imidogène HAz : la diéthylamine $(C^2H^5)^2HAz$, par exemple, peut

Digitized by Google

être comparée à l'éther ou oxyde d'éthyle $(C^2H^5)^2O$; mais cette manière d'envisager les amides secondaires n'est pas, actuellement, d'une grande utilité pratique. De même que, par une convention bien entendue, nous sommes habitués à rapporter les oxydes et chlorures des radicaux polyatomiques à des types eau et acide chlorhydrique condensés, nous rapporterons certaines amides de radicaux polyatomiques à un type ammoniaque condensé.

Les combinaisons qui dérivent de 1 molécule d'ammoniaque H^5Az, et que nous avons déjà considérées, sont appelées des monamides ; celles qui dérivent de 1 molécule double d'ammoniaque H^6Az^2 et celles qui dérivent de 1 molécule triple H^9Az^3, sont dites des diamides et des triamides. Les polyamides, comme les monamides elles-mêmes, se partagent en amides, amines et alcalamides ; elles sont, en outre, primaires, secondaires, tertiaires ou intermédiaires. Les diamides suivantes serviront d'explication :

$$\left.\begin{matrix}(CO)''\\H^2\\H^2\end{matrix}\right\}Az^2, \qquad \left.\begin{matrix}(PO)'''\\H\\H^2\end{matrix}\right\}Az^2 \qquad \left.\begin{matrix}(C^2O^2)''\\(C^6H^5)'H\\H^2\end{matrix}\right\}Az^2 \qquad \left.\begin{matrix}(C^2H^4)''\\H^2\\H^2\end{matrix}\right\}Az^2 \qquad \left.\begin{matrix}(C^2H^4)''\\(C^2H^4)''\\H^2\end{matrix}\right\}Az^2 \qquad \left.\begin{matrix}(C^2H^4)''\\(C^2H^4)''\\(C^2H^4)''\end{matrix}\right\}Az^2$$

Carbamide. Phosphodiamide. Phényloxamide. Ethylène-diamide. Diéthylène-diamide. Triéthylène-diamide

ainsi que les triamides :

$$\left.\begin{matrix}(PO)'''\\H^5\\H^5\end{matrix}\right\}Az^5 \qquad \left.\begin{matrix}(C^6H^5O^4)'''\\3(C^6H^5)'\\H^5\end{matrix}\right\}Az^5 \qquad \left.\begin{matrix}(C^3H^5)'''\\(C^3H^5)'''\\(C^3H^5)'''\end{matrix}\right\}Az^5$$

Phosphotriamide. Triphényle-citramide. Cyanéthine.

412. Un radical diatomique, le sulfuryle $(SO^2)''$, par exemple, n'est pas seulement capable de remplacer, comme nous l'avons vu, 2 atomes d'hydrogène dans une molécule double d'acide chlorhydrique, d'eau ou d'ammoniaque :

$$H^2Cl^2 \text{ et } (SO^2)''Cl^2 ; \quad \left.\begin{matrix}H^2\\H^2\end{matrix}\right\}O^2 \text{ et } \left.\begin{matrix}(SO^2)''\\H^2\end{matrix}\right\}O^2 ; \quad \left.\begin{matrix}H^2\\H^2\\H^2\end{matrix}\right\}Az^2 \text{ et } \left.\begin{matrix}(SO^2)''\\H^2\\H^2\end{matrix}\right\}Az^2,$$

il peut également remplacer 2 atomes d'hydrogène dans les types mixtes acide chlorhydrique et eau, eau et ammoniaque :

$$\left.\begin{matrix}H\,.\,Cl\\H\\H\end{matrix}\right\}O \text{ et } \left.\begin{matrix}(SO^2)''\\H\end{matrix}\right\}\begin{matrix}Cl\\O\end{matrix} ; \quad \left.\begin{matrix}H\\H\\H\\H\\H\end{matrix}\right\}Az \qquad O \qquad \text{et} \qquad \left.\begin{matrix}H\\H\\(SO^2)''\\H\end{matrix}\right\}Az \qquad O$$

Acide chlorhydro-sulfureux. Acide sulfamique.

L'acide chlorhydrosulfureux peut être rapporté, avec autant de rai-

Digitized by Google

son, aussi bien au type acide chlorhydrique : $(HSO^3)Cl$, qu'au type eau : $\left.\begin{matrix}ClSO^2\\H\end{matrix}\right\}O$; mais la formule plus complexe ci-dessus, proposée par M. Williamson, jette une lumière bien plus vive sur le mode de formation et sur les décompositions de ce composé. Lorsque nous rapportons une combinaison complexe à un type simple, nous ne fixons notre attention que sur celles de ses réactions qui sont caractéristiques du type lui-même. Mais du moment qu'il s'agit de se rendre compte d'une décomposition plus complexe que celle dont est susceptible la combinaison typique, on ne peut plus, d'une manière satisfaisante, rapporter la combinaison en question à un type unique. Dans le fait, chaque corps composé peut être représenté par une série de formules typiques se compliquant de plus en plus, jusqu'à ce qu'elles aboutissent à n'être plus qu'une expression purement synoptique des éléments constituant la combinaison, et représentant sa formule la plus générale. Or, entre cette expression finale et les formules dérivant des types simples HCl, H^2O, H^3Az, peuvent se placer des formules dérivant des types mixtes acide chlorhydrique-eau, acide chlorhydrique-ammoniaque, eau-ammoniaque, et acide chlorhydrique-eau-ammoniaque :

$$\left.\begin{matrix}H.Cl\\H\\H\end{matrix}\right\}O \qquad \left.\begin{matrix}H.Cl\\H\\H\\H\end{matrix}\right\}Az \qquad \left.\begin{matrix}H\\H\\H\\H\\H\end{matrix}\right\}O,Az \qquad \left.\begin{matrix}H.Cl\\H\\H\end{matrix}\right\}O,\left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}Az$$

Chacun des types simples peut, en outre, être remplacé par un type condensé, et cette condensation peut porter sur un seul des types ou sur tous les types constituant le type mixte.

La benzamide nous offre un exemple très-frappant de l'utilité des formules dérivées des types mixtes. Elle se comporte en général comme une ammoniaque ; aussi, pour rappeler le genre de réactions dont elle est susceptible, la rapporte-t-on d'habitude au type ammoniaque. Mais quelquefois elle se comporte comme un hydrate, et il faut alors la rapporter au type eau. Nous pouvons tout aussi facilement la faire dériver du type mixte eau-ammoniaque, ce qui fait ressortir immédiatement non-seulement son aptitude à produire les réactions appartenant à ces deux types, mais encore la possibilité de sa transformation, par élimination d'eau, en benzonitrile ou cyanure de phényle.

$$\left.\begin{matrix}(C^7H^5O)'\\H\\H\end{matrix}\right\}Az \qquad \left.\begin{matrix}(C^7H^6Az)'\\H\end{matrix}\right\}O \qquad \left.\begin{matrix}H\\(C^7H^5)'''\\H\end{matrix}\right\}Az,O$$

Digitized by Google

Le radical (C^7H^5) peut évidemment servir à exprimer un beaucoup plus grand nombre de combinaisons benzoïques et de réactions que les radicaux (C^7H^5O) ou (C^7H^6Az). Au reste, pour un grand nombre de combinaisons, y comprise la benzamide $(C^7H^5O)H^2Az$, les formules de Gerhardt rapportées aux types primaires simples suffisent pour exprimer la grande majorité des réactions ; aussi s'adaptent-elles aux besoins habituels de la chimie.

Mais les formules dérivées du type mixte eau-ammoniaque sont d'une application très-générale pour la nombreuse classe de composés connus sous le nom d'acides amidés, et pour leurs sels. Ces acides représentent les types mixtes $\left.\begin{matrix}AzH^3H\\H\end{matrix}\right\}O$ ou $\left.\begin{matrix}H^3\\H^2\end{matrix}\right\}AzO$ dans lesquels 2, 3 ou 4 atomes d'hydrogène sont remplacées par des radicaux. On ne connaît pas d'acides amidés ne contenant que des radicaux monoatomiques, quoiqu'il existe un grand nombre d'amines correspondantes : l'hydrate de tétréthylammonium, par exemple, $\left.\begin{matrix}Az(C^2H^5)^4\\H\end{matrix}\right\}O$. Mais les acides amidés dérivent toujours d'un acide polybasique, et renferment toujours un radical polyatomique. L'acide amidé d'un acide polybasique simple quelconque diffère toujours de ce dernier, dans sa composition, par 1 atome d'oxygène en moins, et par 1 atome d'azote en même temps que 1 atome d'hydrogène en plus ; en d'autres termes : les acides amidés dérivent des acides polybasiques correspondants par la substitution du reste amidogène H^2Az au reste hydroxyle HO. Les combinaisons suivantes serviront d'exemples :

$\left.\begin{matrix}AzH^2(SO^2)''\\H\end{matrix}\right\}O$
Acide sulfamique.

$\left.\begin{matrix}AzH^2(C^7H^4O^2)''\\H\end{matrix}\right\}O$
Acide oxybenzamique.

$\left.\begin{matrix}AzH(PO)'''\\H\end{matrix}\right\}O$
Acide phosphamique.

$\left.\begin{matrix}AzH(C^6H^5)'(SO^2)''\\H\end{matrix}\right\}O$
Acide sulfanilique.

$\left.\begin{matrix}AzH(C^2H^5)'C^2O^2)''\\H\end{matrix}\right\}O$
Acide éthyloxamique.

$\left.\begin{matrix}Az(C^6H^5)'(C^6H^5O^4)'''\\H\end{matrix}\right\}O$
Acide phényle-citramique.

Digitized by Google

Digitized by Google

TABLE DES MATIÈRES

CHAPITRE PREMIER

I. CONSIDÉRATIONS GÉNÉRALES, p. 1 à 42.

Paragraphes.		Pages.
1.	Phénomènes chimiques. . . .	1
2.	Corps élémentaires.	1
3.	Fonctions acides et basiques.	1
4.	Classification des éléments. .	2
5.	Nombres proportionnels. . . .	3
6.	Symboles.	4
7.	Équations chimiques.	5
8.	Combinaisons en volumes. . .	5
9.	Molécules comparables. . . .	6
10.	Relations entre le volume des gaz et les conditions de températures et de pression. .	7
11.	Substitutions équivalentes. . .	8
12.	Types moléculaires.	9
13.	Séries homologues.	10
14.	Séries isologues.	11
15.	Séries hétérologues.	12
16.	Acides.	13
17.	Sels.	14
18.	Sels acides.	14
19.	Basicité des acides.	14
20.	Acides dérivés.	15
21.	Anhydrides.	16
22.	Aldéhydes.	17
23.	Amides.	19
24.	Radicaux composés.	19
25.	Doubles décompositions. . . .	21
26	Diamérônes.	22
27.	Cristallisation.	23
28.	Formes composées et hémiédriques.	26
29.	Isomorphisme.	30
30.	Polymorphisme.	32
31.	Allotropie.	32
32.	Isomérie.	33
33.	Volume atomique.	34
34.	Chaleur atomique.	36
35.	Diffusion et mélange des gaz .	39
35 *bis*.	Moyen de recueillir les gaz.	41

II. HYDROGÈNE, p. 42 à 51.

36.	État naturel.	42
37.	Préparation.	42
38.	Propriétés générales.	44
39.	Action réductrice.	46
40.	Relations avec les hydrocarbures.	46
41.	Substitution par les halogènes ou les métaux.	46
42.	Relations avec les métaux (atomicité).	47
43.	Son caractère métallique?. .	50
44.	Relations avec les radicaux composés.	50
45.	Résumé.	50

CHAPITRE II

46.	Éléments monoéquivalents non métalliques.	52

I. CHLORE, p. 52 à 77.

47.	État naturel.	52

Digitized by Google

Paragraphes. Pages.
48. Préparation. 52
49. Propriétés générales. 53
50. Substitutions chlorées. . . . 54

Acide chlorhydrique.

51. Historique. 55
52. Préparation. 56
53. Propriétés générales. 57
54. Acide chlorhydrique aqueux. . 58

Chlorures.

55. Classification. 59
56. Préparation. 61

Chlore et Oxygène.

57. Relations des oxydes de chlore entre eux. 63
58. Anhydride hypochloreux. . . 65
59. Acide hypochloreux. 66
60. Hypochlorites. 68
61. Anhydride chloreux. 70
62. Acide chloreux. 71
63. Chlorites. 71
64. Acide chlorique. 71
65. Chlorates. 72
66. Acide perchlorique. 73
67. Perchlorates. 74
68. Peroxyde de chlore. 75
69. Euchlorine. 76

II. BROME, p. 77 à 84.

70. État naturel. 77
71. Préparation. 77
72. Propriétés. 78

Acide bromhydrique.

73. Préparation. 79
74. Propriétés. 80

Bromures.

75. Classification. 80
76. Préparation. 81

Brome et Oxygène.

77. Relation de ces oxydes entre eux. 82
78. Acide hypobromeux et ses sels. 82
79. Acide bromique. 83
80. Bromates. 83
80*a*. Acide perbromique. 84
81. Chlorures de brome. 84

III. IODE, p. 84 à 96.

82. État naturel. 84
83. Préparation. 85
84. Propriétés. 86

Acide iodhydrique.

85. Préparation. 87
86. Propriétés. 88

Iodures.

87. Classification et propriétés. . 89
88. Préparation. 89

Iode et Oxygène.

89. Relations mutuelles. 90
89*a*. Acide hypoïodeux et ses sels . 91
90. Anhydride iodique. 91
91. Acide iodique. 91
92. Iodates. 92
92*a*. Anhydroidates. 93
93. Anhydride periodique. . . . 94
94. Acide periodique 94
95. Periodates. 95
96. Chlorures et bromures d'iode. 96

IV. FLUOR, p. 96 à 100.

97. État naturel et propriétés. . . 96

Acide fluorhydrique.

98. Préparation. 97
99. Propriétés. 98

Fluorures.

100. Préparation et propriétés. . . 99

V. GROUPE DES CORPS HALOGÈNES, p. 100 à 104.

101. Propriétés générales et relations mutuelles. 100
102. Sels haloïdes doubles. . . . 101

CHAPITRE III

103. Éléments biéquivalents non métalliques. 105

I. OXYGÈNE, p. 105 à 165.

104. État naturel, etc. 105
105. Préparation. 105
106. Propriétés générales. 108
107. Oxydations produites à la température ordinaire. 108
108. Oxydations produites à une température élevée. . . . 109
109. Combustion. 110
110. Chaleur de combustion. — Chaleur animale. 111

Digitized by Google

Paragraphes. Pages.
111. Substitutions oxygénées. . . 111
112 Acidification. 112

Ozone.

113. Historique, etc. 113
114. Préparation. 114
115. Constitution. 116
116. Propriétés générales 118

Eau.

117. Sa distribution dans la nature. 119
118. Composition. 119
119. Union de l'hydrogène et de l'oxygène. 125
120. Propriétés générales . . . 126
121. Congélation. — Glace. . . . 126
122. Ébullition. — Vapeur d'eau. 128
123. Décomposition. 133
124. Eau de constitution. 134
125. Solutions salines. 136
126. Absorption des gaz par l'eau. 139
127. Eaux naturelles. 142

Peroxyde d'hydrogène.

128. Préparation. 147
129. Propriétés. 148

Oxydes et Hydrates.

130. Classification. 152
α. Protoxydes, etc. 153
β. Bioxydes, etc. 155
γ. Tritoxydes, etc. 157
131. Leur distribution dans la nature. 160
132. Préparation. 161
133. Propriétés. 163

II. SOUFRE, p. 165 à 219.

134. État naturel. 165
135. Purification. 166
136. Préparation, ... 166
137. Propriétés générales. 167
138. Modifications allotropiques. . 168
139. Combinaisons. 171
140. Relations avec l'oxygène, etc. 172

Acide sulfhydrique.

141. Préparation. 173
142. Propriétés. 174
143. Réaction sur les solutions métalliques. 175

Persulfure d'hydrogène.

144. Préparation et propriétés. . . 176

Sulfures et Sulfhydrates.

Paragraphes. Pages.
145. Classification. 177
146. Préparation. 182
147. Propriétés. 183

Soufre et Chlore.

148. Relations entre ces composés. 184
149. Protosulfure de chlore. . . . 184
150. Persulfure de chlore. . . . 185
151. Tétrachlorure de soufre. . . 186
151*a*. Bromures et iodures de soufre. 186

Soufre et Oxygène.

152. Relations entre les oxydes du soufre. 186
153. Chloraldéhyde de l'acide sulfureux $SOCl^2$. 188
154. Chloraldéhyde de l'acide sulfurique SO^2Cl^2. 189
155. Monochlorhydrine sulfurique SO^3HCl. 190
155*a*. Chloraldéhyde anhydrosulfurique. 192
156. Anhydride et acide sulfureux. 192
157. Anhydride sulfureux. . . . 193
158. Acide sulfureux. 194
159. Sulfites. 195
160. Anhydride et acide sulfurique. — Sulfates. 196
161. Anhydride sulfurique. . . . 197
162. Acide sulfurique. 198
163. Ses propriétés 203
164. Sulfates. 207
165. Leurs modes de préparation. 213
166. Acide thiosulfurique (hyposulfureux). 214
167. Thiosulfates ou hyposulfites. . 215
168. Série des acides polythioniques. 216
169. Acide dithionique. 217
170. Acide trithionique. 218
171. Acide tétrathionique. 218
172. Acide pentathionique. . . . 219

III. SÉLÉNIUM, p. 220 à 239.

173 État naturel. 220
174. Préparation. 220
175. Propriétés. 221

Acide séléhydrique.

176. Préparation et propriétés. . 222
177. Séléniures et sélénhydrates. 223

Digitized by Google

Paragraphes. Pages.
178. Chlorures de sélénium. . . . 223
178*a*. Séléniure de brome. 224
178*b*. Séléniures d'iode. 224

Sélénium et Oxygène.

179 Oxydes de sélénium. 225
180. Anhydride sélénieux. 225
181 Acide sélénieux. 225
182. Sélénites. 226
183. Acide sélénique. 226
184. Séléniates. 227
184 *bis*. Acide sélénio-sulfurique. . 228
185. Sulfures de sélénium. . . . 229

IV. TELLURE, p. 229 à 235.

186. État naturel. 229
187. Préparation. 229
188. Propriétés. 230

Acide tellurhydrique.

189. Préparation et et propriétés. 230
190. Tellurures et tellurhydrates. 231
191. Chlorures de tellure. . . . 231

Tellure et Oxygène.

192. Anhydride tellureux. 231
193. Acide tellureux. 232
194. Tellurites. 232
195. Anhydride tellurique. . . . 233
196. Acide tellurique. 234
197. Tellurates. 234
198. Sulfures de tellure. . . . 235

V. GROUPE DE L'OXYGÈNE, p. 235 à 243.

199. Relations entre les corps de ce groupe. 235
200. Leurs relations avec les halogènes. 238
201. Type eau. 240

CHAPITRE IV

202. Éléments triéquivalents ou triatomiques. 243

I. AZOTE, p. 243 à 325.

203. État naturel. 243
204. Préparation. 244
205. Propriétés. 246

Air atmosphérique.

206. Historique, etc. 247
207. Composition. 247
208. Vapeur d'eau et anhydride carbonique. 249

Paragraphes. Pages.
209. Propriétés physiques. . . . 252
210. Constance dans la composition de l'air. 254

Ammoniaque.

211. Historique et état naturel. . 258
212. Modes de formation. 259
213. Préparation. 260
214. Propriétés. 261
215. Solution aqueuse. 263
216. Dérivés. 264
217. Trichloramide (chlorure d'azote). 265
218. Diiodamide. 266

Sels ammoniacaux.

219. Leur constitution. 266
220. Théorie de l'ammonium. . . 267
221. Décompositions. 268
222. Résultat de leur déshydratation. 270
223. Fluorure d'ammonium. . . . 271
224. Chlorure. 272
225. Bromure. 273
226. Iodure. 273
227. Cyanure. 273
228 Hydrate. 274
229. Sulfhydrate. 275
230. Sulfure. 275
231. Bisulfure. 276
232. Sélénhydrate. 276
233. Amides. 277
234. Chlorate. 278
235. Perchlorate. 278
236. Azotite. 279
237. Azotate. 279
238. Formiate. 279
239. Acétate. 280
240. Cyanate. 281
241. Sulfocyanate. 281
242. Sulfite acide. 281
243. Sulfite neutre. 282
244. Sulfate acide. 282
245. Sulfate neutre. 282
246. Carbonate acide. 282
247. Carbonate neutre. 283
248. Sesquicarbonate. 283
249. Sulfocarbonate. 284
250. Oxalate acide. 285
251. Oxalate neutre. 285
252. Quadroxalate. 285
253. Stannate acide. 285
254. Phosphite. 286
255. Phosphate monoammonique 286
256. Phosphate diammonique. . . 286
257. Phosphate neutre. 286

Digitized by Google

Paragraphes. Pages.
258. Arsénite. 286
259. Arséniate monoammonique. . 287
260. Arséniate diammonique. . . 287
261. Arséniate neutre. 287
262. Cyanurate biacide. 287
263. Biborate. 288
264. Sels ammoniés. 288
264*a*. Hydroxylamine ou oxyammoniaque. 290

Azote et Oxygène.

265. Méta- et orthosels. 292
266. Relations entre eux 293
267. Oxyde azoteux. 294
268. Ses propriétés. 295
269. Oxyde azotique. 297
270. Ses propriétés. 297
271. Chlorures de nitrosyle. . . . 299
272. Bichlorure de nitrosyle. . . 300
273. Eau régale. 301
274. Anhydride et acide azoteux. . 301
275. Anhydride azoteux. 303
276. Acide azoteux. 303
277. Azotites. 304
278. Peroxyde d'azote. 305
279. Ses propriétés. 306
280. Chlorure de nitryle. 308
281. Anhydride azotique. 310
282. Acide azotique. 311
283. Ses propriétés. 312
284. Azotates. 315
285. Leurs propriétés. 316

Azote et Soufre.

286. Classification de ces composés. 317
287. Thionamide. 318
288. Acide thionamique. 318
289. Sulfamide. 319
290. Acide sulfamique. 320
291. Sulfure d'azote. 321
292. Nitro-sulfates. 321
293. Sels sulfazotés. 322
294. Sulfates de nitrosyle. . . . 323
294 *bis*. Nitroferrosulfures. . . . 324

II. PHOSPHORE, p. 325 à 377.

295. Sa distribution dans la nature. 325
296. Fabrication. 326
297. Propriétés. 327
298. Modifications allotropiques. . 329

Hydrogène phosphoré.

299. Historique et préparation. . 331
300. Propriétés. 333
301. Analogies avec l'ammoniaque. 334
302. Phosphure d'hydrogène liquide. 335
303. Phosphure d'hydrogène solide 336
304. Phosphures. 336

Phosphore et Corps halogènes.

305. Trichlorure de phosphore. . 337
306. Pentachlorure. 337
307. Oxychlorure. 338
308. Sulfochlorure. 339
309. Bromures. 339
310. Iodures. 340

Phosphore et Oxygène.

311. Relations générales. 340
312. Sous-oxyde de phosphore. . . 343
313. Acide hypophosphoreux. . . 344
314. Hypophosphites. 345
315. Anhydride phosphoreux. . . 346
316. Acide phosphoreux. 347
317. Phosphites. 348
318. Acides phosphoriques. . . . 349
319. Composés métaphosphoriques 350
320. Composés pyrophosphoriques. 353
321. Composés mixtes. 355
322. Anhydride phosphorique. . . 356
323. Acide métaphosphorique. . . 357
324. Métaphosphates. 358
325. Leurs différentes classes . . 358
326. Acide pyrophosphorique. . . 360
327. Pyrophosphates. 360
328. Acide orthophosphorique. . . 361
329. Ses propriétés. 363
330. Orthophosphates (phosphates ordinaires). 364
331. Leurs propriétés. 366
332. Sulfures de phosphore. . . . 370
332*a*. Sulfoxyphosphates. 371

Phosphore et Azote.

333. Relations générales. 371
334. Phosphorosamide. 372
335. Chlorazoture de phosphore. . 373
336. Phosphomonamide. 373
337. Acide phosphamique. 374
338. Phosphodiamide. 375
339. Phosphotriamide. 376

III. ARSENIC, p. 377 à 408.

340. Son état naturel. 377
341. Extraction. 377
342. Propriétés. 378
343. Sa recherche par les agents réducteurs. 378

Digitized by Google

Hydrogène arsénié.

Paragraphes. Pages.
344. Préparation. 379
345. Propriétés. 380
346. Dérivés de l'arsénamine. . . 381
347. Appareil de Marsh. 382
348. Hydrure d'arsenic solide. . . 386
349. Arséniures. 386

Arsenic et Corps halogènes.

350. Trifluorure. 387
351. Trichlorure. 388
352. Tribromure. 390
353. Triiodure. 390

Arsenic et Oxygène.

354. Relations entre ces deux corps. 390
355. Anhydride arsénieux. 391
356. Ses modifications allotropiques. 392
357. Ses propriétés. 393
358. Acide arsénieux. 395
359. Sa recherche par la méthode de Reinsch. 396
360. Arsénites. 397
361. Anhydride arsénique. 398
362. Acide arsénique. 399
363. Composés para- et métarséniques. 400
364. Arséniates. 401

Arsenic et Soufre.

365. Bisulfure. 402
366. Trisulfure. 403
367. Sulfarsénites. 406
368. Pentasulfure. 407
369. Sulfarséniates. 407

IV. ANTIMOINE, p. 404 à 430.

370. Extraction. 408
371. Propriétés. 410

Hydrogène antimonié.

372. Préparation. 411
373. Propriétés. 412
374. Antimoniures. 413

Antimoine et Corps halogènes.

375. Trichlorure. 414
376. Pentachlorure 416
377. Tribromure. 416
377 *a*. Triiodure. 417

Antimoine et Oxygène.

378. Trioxyde. 417
379. Hydrate antimonieux. . . . 418

Paragraphes. Pages.
380. Ses réactions. 419
381. Tétroxyde. 420
382. Pentoxyde (anhydride antimonique). 421
383. Acide antimonique. 422
384. Antimoniates. 423

Antimoine et Soufre.

385. Oxysulfures. 424
386. Trisulfure. 424
387. Sulfantimonites. 426
388. Pentasulfure. 428
389. Sulfantimoniates. 428
389 *a*. Séléniures et tellurures d'antimoine. 429
390. Sels d'antimoine. 429

V. BISMUTH, p. 430 à 459.

391. État naturel et production. 430
392. Propriétés. 430

Bismuth et Corps halogènes.

393. Trichlorure. 431
394. Tribromure. 432

Bismuth et Oxygène.

395. Trioxyde. 433
396. Hydrate. 433
397. Sels de bismuth. 434
398. Pentoxyde. 434
399. Acide bismuthique. 435
400. Tétroxyde et sous-oxyde. . . 435

Bismuth et Soufre.

401. Bisulfure. 436
402. Trisulfure. 436
403. Sulfotellurure. 437

Sels de bismuth.

404. Azotate. 437
405. Sulfate. 438
406. Carbonate. 438
407. Oxalate. 438
408. Phosphate. 439

VI. GROUPE DE L'AZOTE, p. 439 à 449.

409. Relations des corps de ce groupe entre eux. 439
410. Leurs relations avec les corps halogènes et ceux de la famille de l'oxygène. . . . 443
411. Type ammoniaque. 445
412. Types mixtes. 447

PARIS. — IMP. SIMON RAÇON ET COMP., RUE D'ERFURTH 1.

Digitized by Google

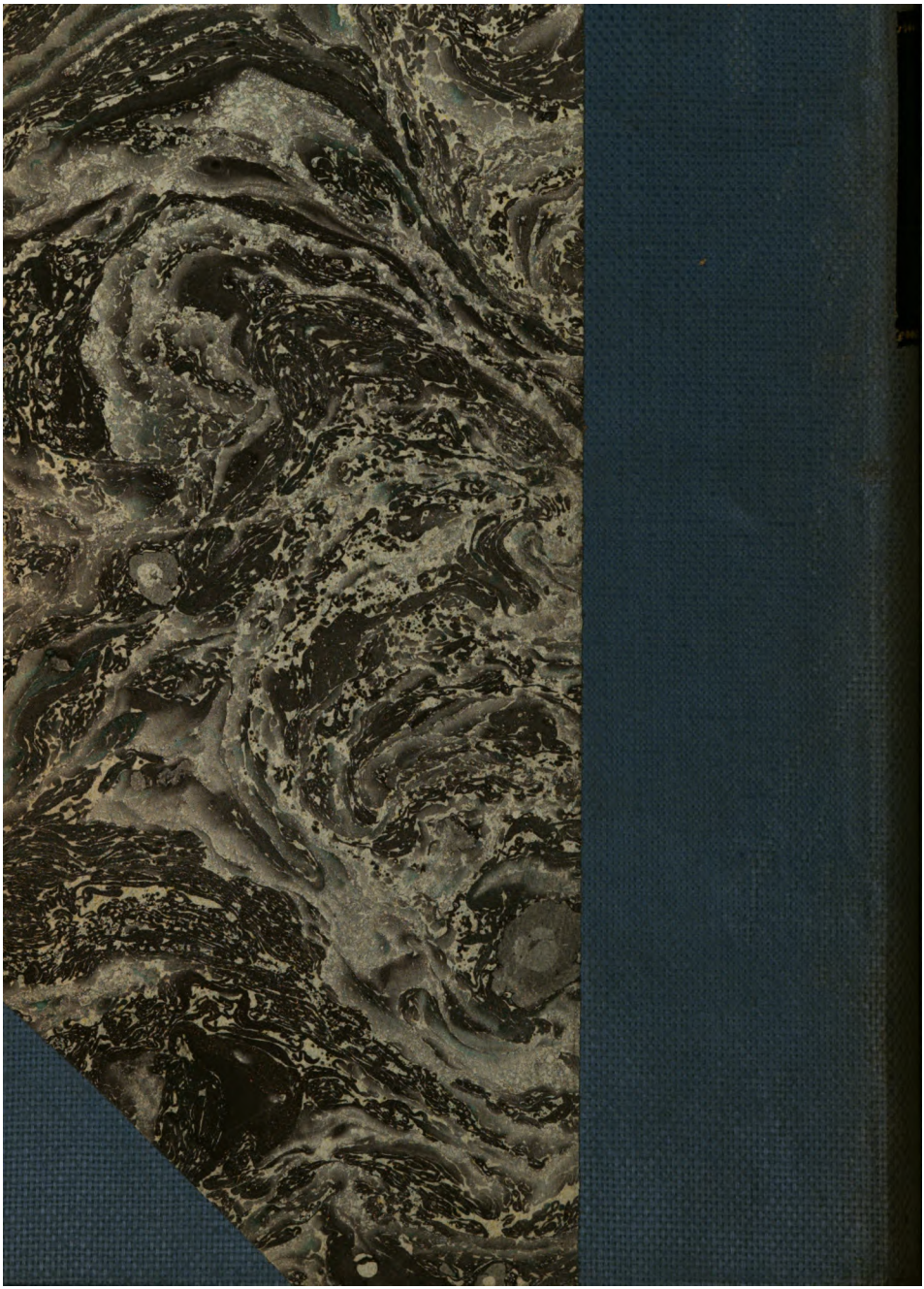
Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google



Digitized by Google